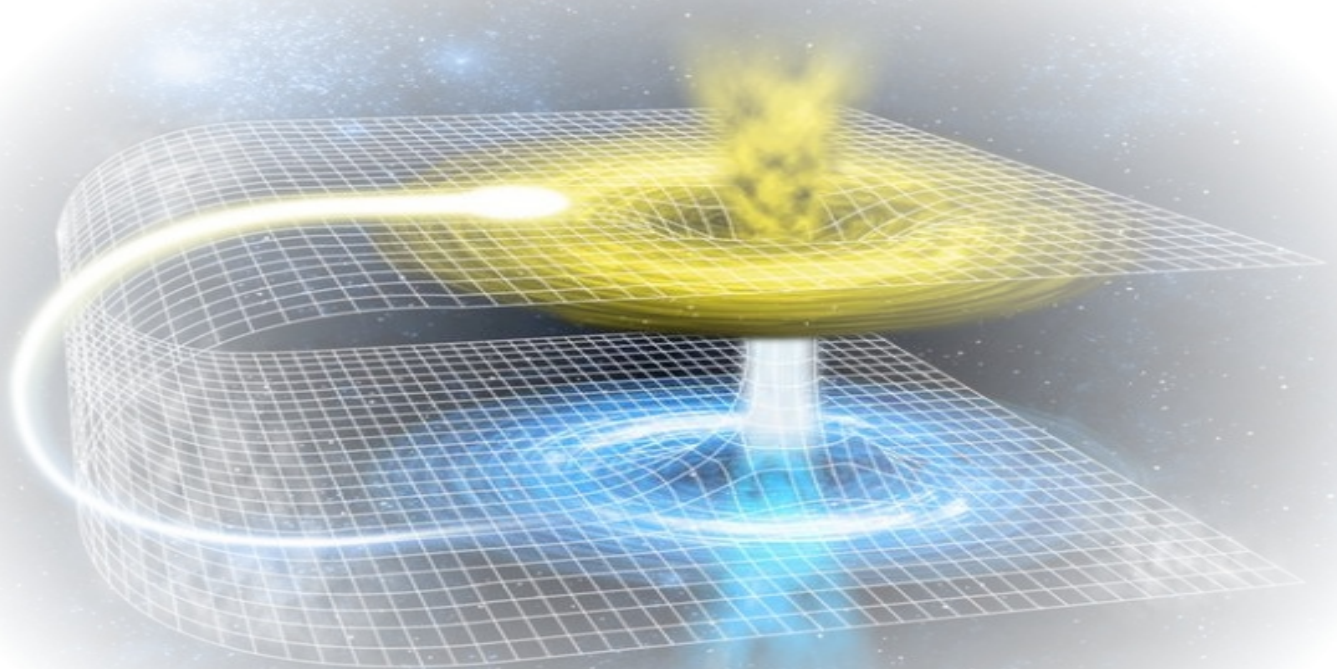


FISIKA KUANTUM

... Rustam E. Siregar ...



Departemen
Fisika



Fakultas MIPA Universitas Padjadjaran

2018

FISIKA KUANTUM

Teori dan Aplikasi

Rustam E. Siregar

**Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
UNIVERSITAS PADJADJARAN**

PENGANTAR

Cetakan Pertama

Dengan rahmat dan taufik dari Allah swt. akhirnya penulisan buku ini dapat terselesaikan. Sesungguhnya, buku ini dipersiapkan tidak saja bagi mahasiswa-mahasiswa Fisika dan Kimia, tetapi juga bagi para peneliti dalam bidang material dan kimia. Untuk memperoleh pemahaman yang lebih baik, disediakan beberapa contoh soal dan soal-soal pada setiap akhir bab; demikian pula beberapa apendiks disediakan sebagai bantuan.

Isi buku ini terdiri tiga bagian besar yakni dasar-dasar Fisika Kuantum, tentang elektron dalam medan magnet spinnya dan tentang atom berelektron tunggal dan berelektron banyak. Di sela-sela itu disisipkan teori gangguan baik yang bebas waktu maupun yang bergantung waktu. Mula-mula dalam Bab 1 dikemukakan sedikit sejarah tentang kegagalan Fisika klasik dalam menjelaskan interaksi gelombang dan materi dan perlunya Fisika Kuantum untuk mengatasinya. Kemudian diperkenalkan persamaan Schrödinger untuk partikel tunggal, pengertian operator fisis, fungsi gelombang sebagai fungsi eigen dan nilai eigen bersangkutan dalam Bab 2. Selanjutnya, beberapa contoh aplikasi persamaan Schrödinger dengan berbagai bentuk potensial diberikan dalam Bab 3. Persoalan momentum sudut dari suatu partikel tunggal dalam potensial sentral diberikan dalam Bab 5 sebagai persiapan untuk pembahasan atom-atom yang memiliki satu elektron dalam Bab 6. Khusus mengenai elektron di dalam medan magnet diberikan dalam Bab 4, sedangkan khusus mengenai spinnya diberikan dalam bab 7. Untuk memperoleh pemahaman yang lebih baik tentang interaksi radiasi dan materi, dalam Bab 8 dan Bab 9 dibahas tentang teori gangguan sebagai metoda aproksimasi, dan dalam Bab 10 dikemukakan masalah atom yang memiliki banyak elektron seperti He. Dalam Bab ini diperkenalkan metoda *self consistent field* (SCF).

Akhirnya, kepada Allah SWT. jugalah penulis berserah diri, dengan harapan semoga buku ini bermanfaat bagi mahasiswa dan pembaca lainnya.

Jatinangor, 3 Juli 2010

Rustam E. Siregar

PENGANTAR UNTUK EDISI PERBAIKAN

Dalam edisi ini telah dilakukan perbaikan khususnya dalam hal penulisan kata-kata, persamaan-persamaan dan penomorannya. Di dalam Bab 2 diberikan penurunan persamaan Schrödinger yang lebih cantik dengan memperkenalkan operator kinetik. Dalam Bab 3 diberi sisipan tentang sumur kuantum sebagai aplikasi sumur potensial. Dalam Bab 10 diberi beberapa cara perhitungan energi atom He dan tambahan khusus tentang atom Li.

Penulis mengharapkan semoga buku ini semakin bermanfaat bagi para mahasiswa dan pembaca lainnya. Saran perbaikan dari pembaca mohon disampaikan melalui email: resiregar@phys.unpad.ac.id

Jatinangor, 29 Oktober 2018

Rustam E. Siregar

BUKU RUJUKAN

1. M. Alonso and E. Finn, Fundamental University Physics, Vol. III, *Quantum and Statistical Physics*, Addison-Wesley, 1979.
2. H. Clark, *A first course in Quantum Mechanics*, ELBS and van Nostrand Reinhold, 1982.
3. Alistair I. M. Rae, *Quantum Mechanics*, ELBS, 1985.
4. Henrik Smith, *Introduction to Quantum Mechanics*, World Scientific, 1991.
5. Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall College, 1991.
6. David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, 1994.
7. Peter Atkins and Ronald Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford, 2005.

DAFTAR ISI

| | |
|--|-----------|
| PENGANTAR | i |
| BUKU RUJUKAN | iii |
| DAFTAR SIMBOL | vi |
| BAB 1 PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Radiasi Benda-hitam; Teori Planck | 1 |
| 1.2 Efek Foto-Listrik | 3 |
| 1.3 Panas Jenis Zat Padat | 4 |
| 1.4 Dualisme Gelombang-Partikel | 4 |
| 1.5 Spektrum Atom Hidrogen; Teori Atom Bohr | 7 |
| Soal-soal | 12 |
| BAB 2 DASAR-DASAR FISIKA KUANTUM | 13 |
| 2.1 Persamaan Gelombang | 13 |
| 2.2 Persamaan Schrödinger | 14 |
| 2.3 Sifat-sifat Fungsi Gelombang | 18 |
| 2.4 Operator Fisis | 20 |
| 2.5 Komutator | 25 |
| 2.6 Persamaan Gerak Heisenberg | 26 |
| 2.7 Representasi Matriks | 27 |
| Soal-soal | 32 |
| BAB 3 POTENSIAL SEDERHANA | 33 |
| 3.1 Potensial Tangga | 33 |
| 3.2 Potensial Penghalang Persegi Terhingga | 35 |
| 3.3 Potensial Persegi Tak Terhingga | 37 |
| 3.4 Potensial Persegi Terhingga | 39 |
| 3.5 Potensial Persegi dengan Dinding | 42 |
| 3.6 Osilator Harmonis | 44 |
| 3.7 Partikel Bebas | 50 |
| 3.8 Potensial Fungsi-Delta | 52 |
| 3.9 Simetri dan Paritas Fungsi Gelombang | 55 |
| 3.10 Transisi dan Aturan Seleksi | 55 |
| Soal-soal | 57 |
| BAB 4. ELEKTRON DALAM MEDAN MAGNET | 59 |
| 4.1 Hamiltonian Klassik | 59 |
| 4.2 Hamiltonian dan Nilai Eigennya | 61 |
| 4.3 Degenerasi | 62 |
| 4.4 Efek Hall | 65 |
| Soal-soal | 68 |
| BAB 5 MOMENTUM SUDUT ELEKTRON TUNGGAL | 69 |
| 5.1 Momentum Sudut | 69 |
| 5.2 Operator \hat{L}_z | 71 |
| 5.3 Operator \hat{L}^2 | 72 |
| 5.4 Operator \hat{L}_+ dan \hat{L}_- | 77 |
| Soal-soal | 79 |
| BAB 6 ATOM DENGAN SATU ELEKTRON | 80 |
| 6.1 Persamaan Schrödinger satu Elektron | 80 |

| | |
|---|-----|
| 6.2 Fungsi Gelombang dan Energi Elektron | 82 |
| 6.3 Efek Relativitas | 87 |
| 6.4 Probabilitas Transisi | 89 |
| 6.5 Efek Zeeman Normal | 91 |
| Soal-soal | 93 |
| BAB 7 SPIN ELEKTRON | 94 |
| 7.1 Momentum Sudut Spin Elektron | 94 |
| 7.2 Interaksi spin-orbital | 97 |
| 7.3 Matriks-matriks Spin Pauli | 98 |
| 7.4 Persamaan Klein-Gordon dan Dirac | 99 |
| 7.5 Solusi Gelombang Bidang | 102 |
| 7.6 Teori Spin Dirac | 103 |
| 7.7 Partikel Dirac dalam Medan EM | 105 |
| 7.8 Positron | 107 |
| Soal-soal | 109 |
| BAB 8 GANGGUAN BEBAS-WAKTU | 110 |
| 8.1 Gangguan pada Sistem Tak Berdegenerasi | 110 |
| 8.2 Efek Stark I | 117 |
| 8.3 Metoda Variasi | 119 |
| 8.4 Gangguan pada Sistem Berdegenerasi | 121 |
| 8.5 Efek Stark II | 123 |
| 8.6 Interaksi Hyperfine | 124 |
| 8.7 Elektron dalam Zat Padat Satu-Dimensi | 126 |
| 8.8 Aproksimasi WKB | 128 |
| 8.9 Teori Peluruhan Partikel- α | 131 |
| Soal-soal | 133 |
| BAB 9 GANGGUAN BERGANTUNG WAKTU | 135 |
| 9.1 Gangguan Bergantung Waktu | 135 |
| 9.2 Resonansi Magnetik | 138 |
| 9.3 Radiasi Semi-klasik | 141 |
| 9.4 Dispersi Cahaya; Kekuatan Osilator | 143 |
| Soal-soal | 146 |
| BAB 10 ATOM DENGAN BANYAK-ELEKTRON | 147 |
| 10.1 Atom Helium dalam Keadaan Dasar | 147 |
| 10.2 Atom Helium dalam Keadaan Tereksitasi | 153 |
| 10.3 Prinsip Pauli; Determinan Slater | 158 |
| 10.4 Atom Litium | 164 |
| 10.5 Metoda SCF untuk Atom | 167 |
| 10.6 Korelasi Elektron | 178 |
| 10.7 Susunan Elektronik Atom | 181 |
| 10.8 Kopling Russel-Saunders; Hukum Hund | 185 |
| 10.9 Sinar-X | 187 |
| 10.8 Laser | 188 |
| Soal-soal | 190 |
| Apendiks 1 Beberapa Konstanta | 191 |
| Apendiks 2 Beberapa Integral | 192 |
| Apendiks 3 Transformasi koordinat Cartesian ke koordinat bola | 193 |
| Apendiks 4 Transformasi koordinat Cartesian ke koordinat silinder | 195 |
| Apendiks 5 Osilator Terkopel | 196 |

| | |
|---|-----|
| Apendiks 6 Konfigurasi elektron dari beberapa atom dalam keadaan dasar. | 199 |
| INDEKS | 201 |

DAFTAR SIMBOL

| | |
|---------------------|---|
| a_0 | Jari-jari Bohr |
| a_{nm} | Koefisien kombinasi linier |
| α | Fungsi spin; polarizabilitas |
| A_{av} | harga rata-rata operator \hat{A} |
| β_e | Magneton Bohr elektron |
| c | Kecepatan cahaya dalam ruang hampa |
| c_{nj} | Koefisien kombinasi linier |
| δ_{ij} | Delta Kronecker |
| $\delta(x)$ | Fungsi-delta Dirac |
| e | Muatan elektron |
| $\varepsilon^{(n)}$ | Koreksi ke-n bagi energi |
| E | Energi keadaan; |
| E_n | Energi keadaan ke-n |
| E_0 | Energi keadaan dasar |
| $E^{(0)}$ | Energi keadaan tak terganggu |
| ε | Medan listrik |
| \hat{F} | Operator Fock (Hamiltonian efektif electron tunggal) |
| F_{ij} | Elemen matriks Fock |
| \hat{G} | Operator gangguan |
| h | Konstanta planck |
| \hbar | $h/2\pi$ |
| \hat{H} | Hamiltonian (operator energi) |
| \hat{J} | Integral Coulomb |
| k_B | Konstanta Boltzmann |
| \hat{K} | Integral tukar |
| ℓ | Bilangan kuantum orbital |
| \hat{L}_z | Operator komponen-z dari momentum sudut |
| \hat{L}^2 | Operator momentum sudut total |
| \mathcal{L} | Fungsi Laguerre terasosiasi |
| m_e | Massa elektron |
| m_ℓ | Bilangan kuantum magnetik orbital |
| m_s | Bilangan kuantum magnetik spin |
| $M^{(z)}$ | Komponen-z dari momen dipole |
| μ | Dipol listrik, momen dipole, salah satu koordinat eliptik |
| n | Bilangan bulat, bilangan kuantum utama |
| N | faktor normalisasi |
| ν | Frekuensi; |
| P | Fungsi Legendre-terasosiasi, peluang keberadaan elektron, potensial atraktif inti dengan orbital atom yang sama |
| φ | Fungsi basis |
| φ_{nlm} | Orbital atom hidrogen dengan bilangan kuantum n, l, m |
| Ψ | Fungsi keadaan |
| r | Jarak elektron-inti, jarak elektron-elektron |
| R | Konstanta Rydberg, jarak antar inti |
| $R_{n\ell}$ | Fungsi keadaan elektron yang bergantung pada r , dengan bilangan kuantum n, ℓ |
| s | Bilangan kuantum spin |
| \hat{S}_z | Operator komponen-z spin |

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| \hat{S}^2 | Operator spin total |
| S_{ij} | Integral overlap |
| T | Suhu dalam Kelvin |
| ω | frekuensi sudut ($=2\pi\nu$) |
| v | Kecepatan |
| V | Energi potensial |
| Y | Fungsi harmonik bola |
| Z | Nomor atom (jumlah proton dalam inti) |
| Z^{eff} | Nomor atom efektif |

BAB 1 PENDAHULUAN

Mekanika klasik yang diformulasikan oleh Newton dan selanjutnya dikembangkan oleh Lagrange, Hamilton dan lain-lainnya sangat sukses dalam menjelaskan gerak dinamis benda-benda makroskopis. Demikian pula teori tentang cahaya sebagai gelombang yang dikembangkan oleh A. J. Fresnel, teori gelombang elektromagnet oleh J. C. Maxwell dan percobaan Hertz tentang emisi

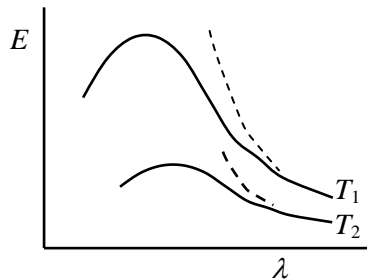


Sir Isac Newton
(1643-1727)

gelombang elektromagnet oleh osilator muatan-muatan listrik. Namun, pada akhir abad 19 teori-teori klasik tersebut tidak dapat digunakan untuk memberi penjelasan yang memuaskan bagi sejumlah fenomena interaksi radiasi-materi. Beberapa contoh fenomena yang tak terungkap dengan fisika klasik antara lain adalah: (i) spektrum radiasi benda hitam, (ii) efek foto-listrik, (iii) spektrum atom hidrogen, dan (iv) panas jenis padat. Untuk itu dalam perempat pertama abad 20, mulai dikembangkan ilmu fisika baru dan muncul berbagai pengembangan teori seperti teori relativitas dan teori kuantum.

1.1 Radiasi Benda-hitam; Teori Planck

Kegagalan pertama teori klasik adalah saat menjelaskan spektrum kontinu dari benda-hitam. Benda hitam ideal didefinisikan sebagai sesuatu yang menyerap semua radiasi elektromagnet yang mengenainya, atau mengemisikan semua radiasi elektromagnet yang dimilikinya; benda ini bisa didekati dengan sebuah kavitas yang berlubang sangat kecil. Berdasarkan termodinamika, seperti diperlihatkan dalam Gb.1.1, spektrum yang menggambarkan distribusi rapat energi terhadap panjang gelombang hanya bergantung pada temperatur tidak pada jenis bahan benda hitam.



Gb.1.1 Rapat energi radiasi benda-hitam; suhu $T_1 > T_2$. Garis penuh menyatakan hasil eksperimen dan putus-putus menyatakan teori Rayleigh-Jeans.

Menurut Stefan (1879), total energi yang dipancarkan adalah: $E = (4\sigma/c)T^4$, di mana σ adalah konstanta dan $c = 3 \times 10^8$ m/s adalah kecepatan cahaya dalam ruang hampa. Wien (1893) menyatakan bahwa panjang gelombang di mana rapat energi radiasi maksimum berbanding lurus dengan $1/T$.



James C. Maxwell
(1831-1879)

Menurut teori medan listrik-magnet, gelombang elektromagnet diemisikan oleh osilator muatan-muatan listrik. Bilamana osilator-osilator dalam kesetimbangan dengan radiasi dalam benda-hitam, maka rapat energi radiasi per satuan volum adalah:

$$E(f)\delta f = \frac{8\pi f^2}{c^3} u(f)\delta f \quad (1.1.1)$$

di mana $u(f)$ adalah energi rata-rata osilator dengan frekuensi f . Dalam hukum energi ekipartisi, energi rata-rata itu adalah $u(f) = k_B T$ di mana $k_B = 1,3806 \times 10^{-23}$ J/K adalah konstanta Boltzmann. Jadi,

$$E(f) \delta f = \frac{8\pi f^2}{c^3} k_B T \delta f \quad (1.1.2)$$

atau

$$E(\lambda) \delta \lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T \delta \lambda . \quad (1.1.3)$$

dengan $f=c/\lambda$. Inilah rumusan bagi kurva $E(\lambda)$ yang dikemukakan oleh Raleigh-Jeans, yang ternyata hanya berlaku pada panjang gelombang yang besar. Baru pada 1900, Max Planck menemukan rumus yang dapat meliputi seluruh kurva. Untuk itu Planck mengasumsikan suatu benda-hitam sebagai kumpulan osilator dalam kesetimbangan dengan medan radiasi sehingga persamaan (1.1.1) dapat dipenuhi. Menurut beliau, suatu osilator dengan frekuensi ν hanya bisa mengambil nilai energi:



Max Planck (1858-1947), Noble Fisika 1918

$$\varepsilon_n = nhf; n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.1.4)$$

di mana $h=6,624 \times 10^{-34}$ Js disebut konstanta Planck, dan $h\nu$ disebut kuantum energi.

Dengan demikian maka energi rata-rata per osilator dengan frekuensi f adalah:

$$u(f) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n / k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n / k_B T}}$$

dan dengan substitusi persamaan (1.1.4) diperoleh

$$u(f) = \frac{hf}{e^{hf / k_B T} - 1}$$

Energi rata-rata ini bila disubstitusikan ke persamaan (1.1.1) akan menghasilkan

$$E(f) \delta f = \frac{8\pi f^2}{c^3} \frac{hf}{e^{hf / k_B T} - 1} \delta f . \quad (1.1.5)$$

Inilah rumusan Planck bagi kurva radiasi benda hitam secara lengkap. Untuk panjang gelombang yang besar berlaku pendekatan $e^{hf / k_B T} \approx 1 + hf / k_B T$, sehingga persamaan (1.1.5) menjadi persamaan (1.1.3) dari Raleigh-Jeans.

Persamaan (1.1.5) dapat diungkapkan dalam λ sebagai berikut:

$$E(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc / \lambda k_B T} - 1} .$$

Jika $x=hc/\lambda k_B T$ maka

$$E(x) = \frac{8\pi k_B^5 T^5}{c^4 h^4} \frac{x^5}{e^x - 1}$$

Untuk memperoleh $E(\lambda)$ maksimum, maka harus dipenuhi $dE/dx=0$; jadi,

$$e^{-x} + \frac{1}{5}x - 1 = 0.$$

Dari persamaan ini diperoleh $x=4,9651$ dengan mana diperoleh

$$\lambda T = hc / (4,9651 k_B) = 2,8978 \times 10^{-3} \text{ mK}.$$

Inilah hukum pergeseran Wien (1896) di mana maksimum dari $E(\lambda)$ untuk suhu-suhu T_1, T_2, \dots , terjadi pada panjang-panjang gelombang $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, sedemikian hingga $\lambda_1 T_1 = \lambda_2 T_2 = \dots$

1.2 Efek Foto-Listrik

Pada 1887 Hertz mengamati peningkatan discharge dari elektroda logam ketika disinari dengan cahaya ultraviolet. Pengamatan itu diteruskan oleh Hallwachs; dia mengamati emisi elektron ketika dia menyinari permukaan-permukaan logam seperti seng, rubidium, potassium dan sodium. Proses lepasnya elektron-elektron dari permukaan logam yang disinari disebut emisi fotoelektron atau efek foto-listrik. Dalam pengamatan itu ternyata: (i) untuk suatu jenis logam ada frekuensi cahaya minimal yang dapat melepaskan elektron, dan (ii) semakin tinggi intensitas cahaya yang mengenai permukaan logam, semakin banyak elektron yang dilepaskan. Fakta eksperimen dari efek foto-listrik ini tak dapat dijelaskan dengan teori-teori klasik seperti teori listrik-magnetnya Maxwell. Pada 1905, Einstein mengemukakan bahwa proses tersebut dapat diungkapkan sebagai masalah tumbukan partikel. Menurut beliau, suatu berkas cahaya monokromatik dapat dipandang sebagai kumpulan partikel-partikel yang disebut foton yang masing-masing memiliki energi hf di mana f adalah frekuensi cahaya. Jika suatu foton menumbuk permukaan logam, energi foton itu dialihkan ke elektron dan ketika elektron diemisikan dari permukaan logam energi kinetiknya ($K = \frac{1}{2}mv^2$):



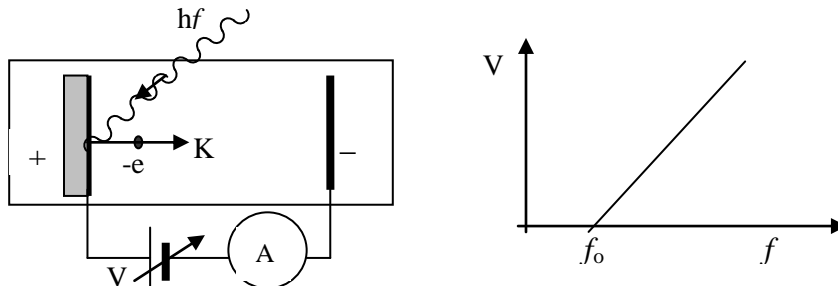
Albert Einstein
(1879-1955)
Nobel Fisika 1921



R. A. Millikan
(1868-1953) Nobel
Fisika 1923

$$K = hf - W \tag{1.2.1}$$

dengan W adalah kerja yang diperlukan untuk melepaskan elektron; W ini bergantung pada jenis logam. Millikan pada 1916 melakukan eksperimen seperti dalam Gb.1.2. Energi kinetik K diukur dengan memberikan potensial stop V (sehingga $K=eV$) ditunjukkan oleh penunjukan ampermeter sama dengan 0. Jika $V=0$, maka $W=hf_0$. sedangkan konstanta Planck h adalah kemiringan kurva $V-f$.



Gb. 1.2 Eksperimen efek foto-listrik (a), dan potensial stop sebagai fungsi frekuensi cahaya.

1.3 Panas Jenis Zat Padat

Teori klasik meramalkan bahwa kapasitas panas pada volume tetap tidak bergantung pada suhu. Tinjaulah suatu zat padat yang mengandung N buah atom, masing-masing bisa dipandang sebagai

osilator yang bergetar di sekitar posisi setimbangnya. Berdasarkan ‘hukum energi partisi’, energi rata-rata suatu osilator pada suhu kesetimbangan T adalah $3k_B T$, dan energi rata-rata zat tersebut adalah: $u=3Nk_B T$. Untuk satu mole, $N=N_A=6,025 \times 10^{23}$ (bilangan Avogadro) energi rata-rata itu adalah: $u=3RT$, dimana $R=N_A k_B$ adalah konstanta gas. Panas jenis molar adalah:

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = 3R \approx 6 \text{ kal/K mole.} \quad (1.3.1)$$

Persamaan ini menyatakan bahwa secara klasik panas jenis per mole sama untuk semua zat pada semua suhu. Pada suhu kamar dan di atasnya, beberapa zat padat memenuhi hukum di atas, tetapi tidak betul pada suhu rendah, malah mendekati nol pada suhu $T \rightarrow 0$.

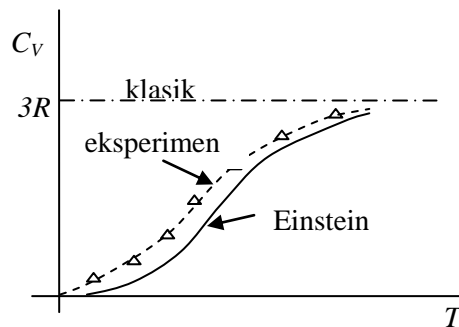
Mengikuti pandangan Planck, Einstein pada tahun 1906 mengasumsikan suatu zat padat dapat digambarkan dengan sekumpulan osilator harmonis yang energinya hanya bisa diskrit: nhv dengan n bilangan bulat dan f adalah frekuensi osilator. Menurut Einstein, jika semua osilator itu berfrekuensi sama, f_o , energi dalam zat padat itu adalah:

$$u = N \frac{3hf_o}{e^{hf_o/k_B T} - 1}. \quad (1.3.2)$$

Mengikuti definisi panas jenis dalam persamaan (1.3.1), kapasitas panas pada volume tetap adalah:

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{[e^{\theta_E/T} - 1]^2} \quad (1.3.3)$$

di mana $\theta_E = hf_o/k_B$ disebut suhu Einstein. Dengan mem-fit data hasil eksperimen ternyata suhu Einstein itu beberapa ratus Kelvin. Hasilnya adalah seperti Gb.1.3.



Gb.1.3 Kapasitas panas molar zat

1.4 Dualisme Gelombang-Partikel

Berdasarkan hasil-hasil eksperimen interferensi dan difraksi, teori tentang cahaya sebagai gelombang telah mantap pada penghujung abad 19, terlebih lagi karena keberhasilan teori elektromagnetik Maxwell. Namun, Einstein pada 1905 menolak teori tersebut berdasarkan fenomena efek foto-listrik dimana permukaan logam melepaskan elektron jika disinari dengan cahaya berfrekuensi $f \geq W/h$, di mana W adalah fungsi kerja logam (=energi ikat elektron dipermukaan logam).

Menurut Einstein, dalam fenomena tersebut cahaya harus dipandang sebagai kuantum yang disebut foton, yakni partikel cahaya dengan energi kuantum $E=hf$. Dalam teori relativitas khususnya (1905), hubungan energi dan momentum suatu partikel diungkapkan sebagai berikut:

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 = p^2 + m_0^2 c^2 \quad (1.4.1)$$

di mana p adalah momentum partikel, dan m_0 adalah massa diam partikel bersangkutan. Untuk foton, karena tidak mempunyai massa diam, sedangkan energinya $E=hf$, maka momentum foton adalah

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.4.2)$$

Dalam hal ini λ adalah panjang gelombang cahaya. Adanya momentum inilah yang mencirikan sifat partikel dari cahaya.

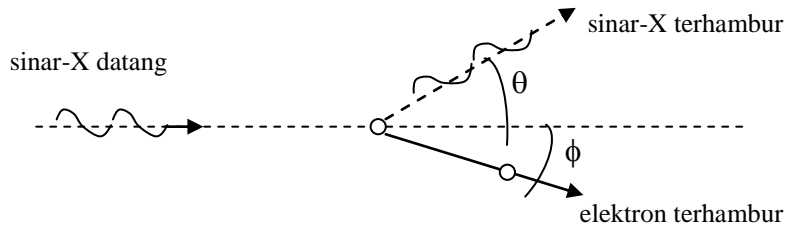
Pada tahun 1924, Arthur H. Compton dalam eksperimennya (lihat Gb.1.4) mengamati perubahan panjang gelombang sinar-X setelah dihamburkan oleh elektron bebas.



Arthur H. Compton
(1892-1962) Nobel
Fisika 1927

Jika λ dan λ' masing-masing adalah panjang gelombang sinar-X sebelum dan setelah terhambur, dan m_0 adalah massa diam elektron, maka diperoleh hubungan:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta). \quad (1.4.3)$$



Gb.1.4 Hamburan Compton.



Lois de Broglie (1892-1987) Nobel Fisika 1929

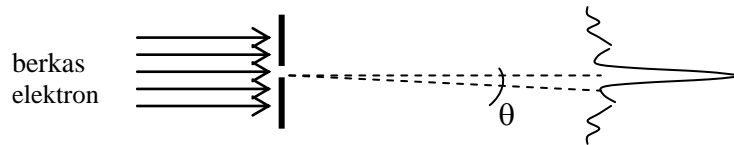
Harga dari $h/(mc)=0,00243$ nm, disebut panjang gelombang Compton. Karena ruas kanan selalu positif untuk semua harga sudut θ , maka $\lambda' > \lambda$. Artinya, energi foton terhambur (E') lebih kecil daripada energi foton datang (E). Oleh sebab itu, energi kinetik elektron terhambur adalah $E-E'$. Pembuktian persamaan (1.4.3) di atas hanya dapat dilakukan dengan memandang sinar-X sebagai foton (partikel) yang memiliki momentum selain energi. Interaksi dapat dipandang sebagai tumbukan elastis di mana total energi dan total momentum sebelum dan setelah tumbukan masing-masing tetap. Jadi, sinar-X sebagai gelombang, juga memiliki sifat partikel.

Pada tahun 1924 juga, Louis de Broglie mengemukakan bahwa tidak hanya cahaya yang memiliki sifat “mendua”, tetapi juga partikel. Suatu partikel dapat juga memiliki sifat gelombang. Menurut de Broglie suatu partikel yang memiliki momentum p jika dipandang sebagai gelombang, mempunyai panjang gelombang:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.4.4)$$

Panjang gelombang ini disebut panjang gelombang de Broglie dari partikel bermomentum p .

Sifat gelombang suatu partikel untuk pertama kalinya diperagakan secara eksperimen oleh Davisson dan Germer pada 1927; mereka berhasil memperlihatkan efek difraksi dari berkas elektron ketika melalui celah sempit (lihat Gb.1.5) sebagaimana cahaya.



Gb.1.5 Difraksi elektron oleh celah sempit.

Andaikan a adalah lebar celah dan posisi sudut untuk ‘gelap’ pertama adalah θ , maka berlaku

$$a \sin \theta = \lambda \quad (1.4.5)$$



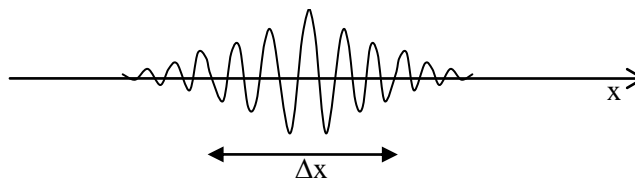
Clinton J. Davisson
(1881-1958) Nobel
Fisika 1937.

di mana λ adalah panjang gelombang de Broglie dari elektron.

Berdasarkan persamaan (1.4.4), partikel bebas bermassa m yang bergerak dengan momentum $p=mv$ dan energi $E=p^2/2m=1/2mv^2$ dapat diungkapkan sebagai gelombang dengan amplitudo konstan. Sebagai gelombang, partikel bebas itu memiliki kecepatan fasa: $v=\lambda f=(h/p)(E/h)=E/p=p/2m=1/2v$. Jadi, kecepatan fasanya sama dengan setengah kecepatan partikel. Ini sesuatu yang sulit diterima, hanya saja tidak menimbulkan akibat secara eksperimen, karena kecepatan fasa suatu gelombang tidak pernah dapat diukur; yang dapat

diukur adalah kecepatan grup, yakni $f_g=d\omega/dk$, di mana $\omega=2\pi f$ dan $k=2\pi/\lambda$.

Secara intuisi fisis, jika amplitudo gelombang partikel bebas itu konstan, maka gelombang tidak memiliki informasi tentang posisi partikel di dalam ruang. Secara fisis, jika suatu partikel terlokalisasi dalam daerah Δx tertentu maka gelombang partikel itu haruslah mempunyai amplitudo (intensitas) yang besar di dalam daerah itu dan sangat kecil di luar daerah itu. Hal ini menggambarkan suatu paket gelombang seperti diperlihatkan dalam Gb.1.6. Kecepatan dengan mana paket gelombang menjalar adalah kecepatan grup v_g . Dengan $E=p^2/2m$, maka kecepatan grup adalah: $v_g=d\omega/dk=dE/dp=p/m=v$. Jadi jelaslah bahwa kecepatan grup dari gelombang partikel sama dengan kecepatan partikel itu sendiri. Kesimpulannya adalah, suatu partikel yang terlokalisasi di dalam suatu daerah tertentu dapat dikaitkan dengan suatu paket gelombang yang amplitudonya dominan hanya di dalam daerah itu; kecepatan grupnya paket gelombang tersebut sama dengan kecepatan partikel itu.



Gb.1.6 Paket gelombang partikel yang terlokalisasi di dalam jarak Δx .

Agar suatu paket gelombang terlokalisasi dalam ruang, maka paket gelombang itu dapat dipandang sebagai hasil superposisi dari berbagai gelombang dengan λ yang berbeda. Jika paket

gelombang itu memanjang dalam daerah Δx , harga-harga dari bilangan-bilangan gelombang dari gelombang-gelombang yang berinterferensi ada dalam daerah Δk sedemikian hingga sesuai dengan analisa Fourier diperoleh: $\Delta x \Delta k \sim 2\pi$. Tetapi dalam hubungannya dengan momentum, $\Delta k = \Delta p/h$, sehingga dipenuhi:

$$\Delta x \Delta p \sim 2\pi h$$

Inilah yang dikenal sebagai prinsip ketidak-pastian Heisenberg; menurut prinsip ini, kita tidak bias secara akurat mengukur posisi dan momentum suatu partikel pada saat yang sama dengan ketelitian $\Delta x=0$ dan $\Delta p=0$, tetapi hanya dengan ketelitian:

$$\Delta x \Delta p \geq 2\pi h \quad (1.4.6)$$

1.5 Spektrum Atom Hidrogen; Teori Atom Bohr

Dalam paroh kedua abad 19, eksperimen spektroskopi berkembang sangat pesat. Karena emisi cahaya saat itu dipandang sebagai hasil vibrasi-vibrasi, maka hubungan harmonik antara garis-garis spektrum tak dapat terungkap-kan. Pada tahun 1885, Johann Balmer mengemukakan bahwa panjang gelombang-panjang gelombang semua garis spektrum atom hidrogen bisa diungkapkan dengan rumus empiris:



Johan J. Balmer
(1825-1898)

$$\lambda_n = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (1.4.7)$$

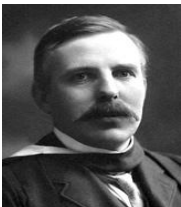
di mana b adalah suatu konstanta. Persamaan (1.4.7) ini selanjutnya secara umum dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4.8)$$

dengan $R = 1.0968 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ disebut konstanta Rydberg. Karena masih ada garis-garis spektrum yang tidak terliput dalam persamaan (1.4.8), maka selanjutnya Balmer dan Ritz mengemukakan rumus yang lebih umum,

$$\frac{1}{\lambda_n} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n > m \quad (1.4.9)$$

Dengan rumusan empiris ini, Lyman menemukan deret ultraviolet untuk $m=1$, $n=2, 3, 4, \dots$ dan Paschen menemukan deret inframerah untuk $m=3$, $n=4, 5, 6, \dots$



Ernest Rutherford
(1871-1919)
Nobel Kimia 1908

Berdasarkan percobaan hamburan partikel- α , pada tahun 1911 Ernest Rutherford menyarankan struktur atom yang terdiri dari inti bermuatan positif dan elektron-elektron yang mengitarinya; elektron ditemukan pertama kali oleh J. J. Thomson pada 1897. Sayangnya, teori fisika pada masa itu tak mampu menjelaskan hasil penemuan E. Rutherford (lihat foto) dalam kaitannya dengan rumusan Balmer-Ritz di atas. Pada tahun 1913, Niels Bohr mengkombinasikan konsep atom Rutherford dan sifat gelombang partikel de Broglie, untuk menjelaskan rumusan garis-garis spektrum atom hidrogen dari Balmer-Ritz. Untuk itu, Bohr menggunakan dua postulat dasar:

- (i) Elektron adalah partikel yang mengedari inti hanya pada orbit-orbit tertentu. Pada setiap orbit, elektron memiliki energi yang stasioner sehingga tidak ada radiasi elektromagnetik yang diemisikan (hal ini bertentangan dengan ramalan teori klasik). Pada orbit-orbit stasioner itumomentum sudut elektron merupakan kelipatan bulat dari $\hbar=h/2\pi$,

$$L_n = n\hbar \quad (1.4.10)$$

- (ii) Emisi atau absorpsi radiasi terjadi bila elektron melompat (bertransisi) dari satu orbit stasioner ke orbit stasioner lainnya. Bila elektron melompat dari orbit stasioner berenergi E_i ke orbit dibawahnya yang berenergi E_f , maka elektron akan mengemisikan cahaya dengan foton yang berenergi sama dengan beda energi keduanya:

$$E_i - E_f = hf. \quad (1.4.11)$$



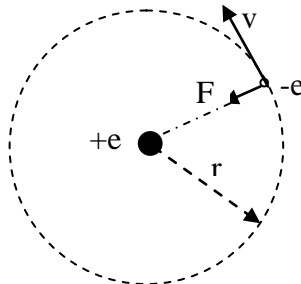
Niels Bohr (1885-1952) Nobel Fisika 1922

Selanjutnya, secara klasik seperti diperlihatkan dalam Gb.1.7, gaya tarikan inti pada elektron di suatu orbit berjari-jari r adalah:

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.4.12)$$

di mana $e=1,6 \times 10^{-19}$ C, ϵ_0 = adalah permitivitas ruang hampa, dan $1/(4\pi\epsilon_0)= 9 \times 10^9$ Nm²/C². Pada saat yang sama, jika v adalah kecepatan elektron dan $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ kg adalah massanya, maka gaya sentrifugal pada elektron adalah:

$$F_{sf} = \frac{m_e v^2}{r}. \quad (1.4.13)$$



Gb. 1.7 Model atom hidrogen menurut Bohr.

Karena stasioner, kedua gaya dalam persamaan (1.4.12) dan (1.4.13) harus saling meniadakan, sehingga kecepatan elektron adalah

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r}} \quad (1.4.14)$$

dan energi kinetiknya adalah:

$$K = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.4.15)$$

Karena energi potensial elektron itu adalah

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.4.16)$$

maka energi totalnya ($E=K+V$) pada orbit berjari-jari r , adalah

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.4.17)$$

Berdasarkan postulat pertama, diperoleh

$$L_n = m_e v r_n = n\hbar; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4.18)$$

Jadi, dengan persamaan (1.4.14) dan (1.4.18) kecepatan dapat dieliminasi untuk memperoleh jari-jari orbit stasioner:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = n^2 a_o \quad (1.4.19)$$

di mana

$$a_o = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 5,292 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (1.4.20)$$

disebut jari-jari Bohr.

Jika persamaan (1.4.19) disubstitusikan ke persamaan (1.4.17) akan diperoleh energi stasioner pada orbit ke- n sebagai berikut:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (1.4.21)$$

Untuk $n=1$, dapat dihitung $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$) dan untuk $n=\infty$ (paling luar), $E_\infty = 0$.

Beda energi elektron antara orbital ke- n dan orbital ke- m dengan $n > m$, adalah:

$$\Delta E = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4.22)$$

Kalau elektron melompat dari orbital- n ke orbital- m , elektron akan mengemisikan foton berenergi $h\nu$, dengan mana akan diperoleh

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4.23)$$

di mana ungkapan bagi konstanta Rydberg adalah:

$$R = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \quad (1.4.24)$$

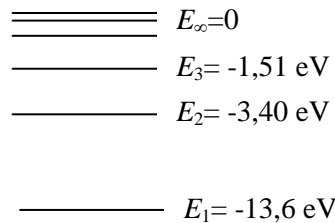
Berdasarkan postulat Bohr dalam persamaan (1.4.10) dan (1.4.8) dengan menyatakan momentum $p = m_e v$ maka $pr = nh$. Selanjutnya dengan menggunakan panjang gelombang de Broglie dalam persamaan (1.4.4) diperoleh

$$2\pi r = n\lambda_n \quad (1.4.25)$$

dan selanjutnya bila digabungkan dengan persamaan (1.4.19) maka

$$\lambda_n = n(2\pi a_0) \quad (1.4.26)$$

Ini menunjukkan bahwa keliling orbit elektron merupakan kelipatan bulat panjang gelombang de Broglie-nya.



Gb.1.8 Tingkat-tingkat energi elektron dalam atom hidrogen.

Dari pemaparan di atas, jelaslah bahwa Bohr telah berhasil menjelaskan rumus empiris Balmer-Ritz tentang spektrum atom hidrogen dengan memanfaatkan sifat gelombang elektron. Spektrum garis ternyata merupakan ungkapan dari energi-energi orbital yang stasioner. Lebih jauh, energi-energi stasioner itu merupakan tingkatan energi yang diskrit, seperti diperlihatkan dalam Gb. 1.8. Pengertian energi negatif adalah bahwa elektron terikat dalam atom karena tarikan intinya. Artinya, elektron yang berada pada tingkat energi E_1 dapat dibebaskan dari pengaruh inti dengan memberikan energi minimum sebesar 13,6 eV.

Teori Bohr memandang orbit-orbit elektron hanya berbentuk lingkaran saja. Sommerfeld (1916) dan Wilson (1915) memasukkan orbital berbentuk ellips. Menurut mereka, untuk sistem periodik berlaku

$$\oint p_i dq_i = n_i h; \quad n_i \text{ bilangan bulat} \quad (1.4.27)$$

di mana p_i adalah momentum linier, q_i adalah koordinat dan integral dilakukan terhadap satu perioda dari gerak partikel. Untuk elektron yang mengorbit dengan lintasan berbentuk ellips di mana inti hidrogen sebagai salah satu fokus seperti Gb. 1.9, persamaan (1.4.18) dapat dituliskan sebagai

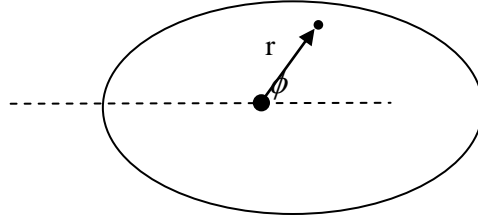
$$\oint p_\phi d\phi = n_\phi h; \quad \oint p_r dr = n_r h \quad (1.4.28)$$

di mana n_ϕ dan n_r adalah bilangan bulat yang disebut bilangan kuantum azimut dan radial. Bilangan kuantum utama adalah jumlah kedua bilangan kuantum: $n = n_\phi + n_r$. Momentum p_ϕ merupakan

momentum sudut dan dari hukum Kepler adalah konstan; jadi

$$p_{\phi} 2\pi = n_{\phi} h \text{ atau } p_{\phi} = n_{\phi} \hbar$$

Ini sesuai dengan yang telah dikemukakan dalam persamaan (1.4.18).



Gb. 1.9 Orbit elektron berbentuk ellips.

Sebagai contoh pemakaian teori Sommerfeld, tinjaulah osilator harmonis dari massa m pada pada sumbu-x. Energi: $E = p^2/2m + 2\pi^2 f^2 m x^2$, momentum: $p = (2mE - 4\pi^2 f^2 m^2 x^2)^{1/2}$.

$$\oint p(x) dx = m \int_{-a}^a \left(\frac{2E}{m} - 4\pi^2 f^2 x^2 \right)^{1/2} dx = nh$$

di mana a adalah simpangan maksimal disekitar titik kesetimbangan; berdasar hukum kekekalan energi: $a = [2E/(4\pi^2 f^2 m)]^{1/2}$. Dengan bantuan: $x = a \sin\theta$, integrasl memberikan $E/f = nh$ atau $E = nhf$. Ini sama dengan yang dikemukakan oleh Planck dalam persamaan (1.1.4)

Teori atom Bohr seperti telah dikemukakan membuka pandangan orang tentang struktur atom. Tetapi selanjutnya disadari bahwa teori Bohr itu memiliki beberapa masalah, antara lain:

- (i) Jika atom memiliki lebih dari satu elektron, maka selain gaya tarik inti ada pula gaya tolak antar elektron,
- (ii) Dengan pengamatan yang lebih teliti, ternyata kebanyakan garis spektrum bukanlah garis tunggal tapi merupakan gabungan dari dua atau lebih garis-garis yang sangat rapat, dan
- (iii) Dalam teori atom Bohr posisi dan momentum secara pasti dapat ditentukan; artinya ketidakpastian posisi $\Delta r = 0$ dan ketidakpastian momentum $\Delta p_r = 0$. Hal ini bertentangan dengan hukum ketidakpastian Heisenberg (kira-kira 10 tahun setelah Bohr).

Masalah-masalah inilah yang selanjutnya memotivasi orang untuk mencari teori baru.

Soal-soal

- 1.1 Perhatikan rumusan Planck dalam persamaan (1.1.5). Tunjukkan bahwa pada frekuensi tinggi ($f \rightarrow \infty$), berlaku:

$$E(f) = \frac{8\pi hf^3}{c^3} e^{-hf/kT}$$

Ini adalah rumusan empiris dari Wien untuk radiasi benda-hitam.

- 1.2 Hitunglah energi foton dari cahaya yang panjang gelombangnya 500 nm. Selanjutnya hitunglah momentumnya.
- 1.3 Buktikanlah persamaan Compton (1.4.3). Gunakan hukum kekekalan energi dan kekekalan momentum secara serentak.
- 1.4 Sinar-X yang panjang gelombangnya 2,5 Å ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$) dihamburkan oleh elektron bebas yang awalnya diam. Sinar-X terhambur membentuk sudut 60° terhadap arah sinar-X semula. Tentukanlah energi foton sinar-X datang, panjang gelombang sinar-X terhambur, energi foton sinar-X terhambur, dan energi kinetik elektron terhambur, serta sudut hamburan elektron.
- 1.5 Sebuah benda bermassa 1 gram bergerak dengan laju 10 m/s. Jika benda itu dipandang sebagai gelombang, berapakah panjang gelombangnya? Apakah hasil perhitungan anda cukup realistis?
- 1.6 Perhatikan Gb.1.3 dan persamaan (1.4.4). Andaikan celah itu memanjang pada sumbu-x, sehingga $\Delta x = a$ merupakan ketidak-pastian posisi elektron. Buktikanlah bahwa $\Delta x \Delta p_x = h$, di mana Δp_x adalah ketidak-pastian momentum pada sumbu-x.
- 1.7 Sebuah elektron bergerak dengan laju 10^3 m/s. Hitunglah panjang gelombang de Broglie-nya.
- 1.8 Neutron termal adalah neutron yang energi rata-ratanya dihitung seperti rumusan gas ideal, $3kT/2$, k =konstanta Boltzmann dan T =suhu Kelvin. Hitunglah panjang gelombang de Broglie-nya pada suhu 25°C .
- 1.9 Energi ikat elektron dipermukaan logam K kira-kira 2 eV. Hitunglah frekuensi minimal cahaya yang dapat melepaskan elektron dari permukaan logam itu.
- 1.10 Elektron dalam atom timah memiliki energi ikat 9×10^4 eV. Timah disinari, dan elektron lepas dilewatkan di dalam medan magnet 10^{-2} T. Teramati jari-jari lintasan elektron 0,25 m. Hitunglah energi kinetik elektron dan energi foton terserap.
- 1.11 Buktikanlah persamaan-persamaan (1.4.19) berdasarkan persamaan (1.4.18) dan (1.4.17).
- 1.12 Menurut Bohr keliling orbit elektron merupakan kelipatan bulat panjang gelombang de Broglie elektron (lihat persamaan (1.4.20)). Buktikanlah.
- 1.13 Hitunglah panjang gelombang dan frekuensi gelombang elektromagnet yang diemisikan jika elektron dalam atom hidrogen bertransisi dari orbital $n=3$ ke $n=1$, dan dari $n=3$ ke $n=2$.

BAB 2 DASAR-DASAR FISIKA KUANTUM

2.1 Persamaan Gelombang

Tinjaulah getaran sebuah kawat halus yang diregang sepanjang sumbu-x dengan kedua ujungnya dibuat tetap. Misalkan simpangan pada sembarang posisi dan waktu adalah $\psi(x,t)$. Fungsi ini disebut fungsi gelombang. Dalam teori gelombang simpangan itu memenuhi persamaan gelombang seperti:

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (2.1.1)$$

di mana v adalah kecepatan fasa (kecepatan perambatan gelombang). Jika dimisalkan

$$\psi(x,t) = \varphi(x) \phi(t) \quad (2.1.2)$$

dan disubstitusikan ke persamaan (2.1.1) akan diperoleh:

$$\frac{v^2}{\varphi(x)} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\phi(t)} \frac{d^2 \phi(t)}{dt^2} = -\omega^2 \quad (2.1.3)$$

Pemberian konstanta $-\omega^2$ dapat dilakukan karena telah terjadi pemisahan variabel x dan variabel t . Jadi, dari persamaan (2.1.3) itu diperoleh dua persamaan:

$$\frac{d^2 \phi(t)}{dt^2} + \omega^2 \phi(t) = 0 \quad (2.1.4)$$

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \varphi(x) = 0 \quad (2.1.5)$$

Persamaan (2.1.4) mempunyai solusi umum:

$$\phi(t) = A e^{-i\omega t} \quad (2.1.6)$$

di mana $\omega=2\pi f$, f adalah frekuensi; karena v adalah kecepatan merambat maka panjang gelombang $\lambda=v/f$. Fungsi gelombang (2.1.2) menjadi

$$\psi(x,t) = \varphi(x) e^{-i\omega t} \quad (2.1.6a)$$

Selanjutnya, persamaan (2.1.5) mempunyai solusi umum:

$$\varphi(x) = C \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) + D \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (2.1.7)$$

Untuk menentukan konstanta C dan D diperlukan syarat batas, misalnya untuk fungsi di atas, pada $x=0$, dan $x=L$ dengan L adalah panjang kawat. Andaikan, untuk $x=0$, $\psi(0)=0$ maka $D=0$, dan persamaan (2.1.7) menjadi

$$\varphi(x) = C \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (2.1.8)$$

Selanjutnya jika diambil syarat batas di $x=L$, $\varphi(L)=C\sin(2\pi L/\lambda)=0$ maka $\sin(2\pi L/\lambda)=0$, sehingga:

$$\frac{2L}{\lambda} = n; n = 1, 2, \dots \quad (2.1.9)$$

Bilangan n disebut nomor modus normal. Akhirnya persamaan (2.1.8) dapat dituliskan seperti

$$\varphi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (2.1.10)$$

Substitusi persamaan (2.1.9) dan (2.1.6) ke persamaan (2.1.2) menghasilkan:

$$\psi_n(x, t) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) e^{-i\omega t}. \quad (2.1.11)$$

Persamaan ini menggambarkan simpangan modus normal getaran kawat.

2.2 Persamaan Schrödinger

Pada tahun 1926, Erwin Schrödinger menggunakan sifat gelombang de Broglie suatu partikel dalam persamaan gelombang (2.1.5). Jika momentum partikel adalah p , maka panjang gelombangnya adalah $\lambda=h/p$. Karena kecepatan $v=f\lambda$ maka



Erwin Schrödinger
(1887-1961) Nobel
Fisika 1933

$$v = \frac{\hbar\omega}{p} \quad (2.2.1)$$

di mana $\hbar = h/2\pi$ dan $\omega=2\pi f$. Dengan demikian maka persamaan gelombang (2.1.5) menjadi

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2}\varphi(x) = 0 \quad (2.2.2)$$

Tetapi, karena energi kinetik partikel adalah

$$K = \frac{p^2}{2m} \quad (2.2.3)$$

maka persamaan gelombang (2.2.2) menjadi

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2mK}{\hbar^2}\varphi(x) = 0 \quad (2.2.4)$$

Jika energi potensial yang dimiliki partikel adalah V , maka energi partikel itu adalah

$$E = K + V \quad (2.2.5)$$

Dengan demikian maka persamaan gelombang (2.2.4) menjadi

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \varphi(x) = 0 \quad (2.2.6)$$

Inilah yang disebut persamaan Schrödinger yang tidak bergantung waktu. Jelaslah bahwa persamaan Schrödinger adalah persamaan gelombang untuk satu partikel.

Untuk 3-dimensi persamaan Schrödinger adalah:

$$\nabla^2 \varphi(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \varphi(x, y, z) = 0 \quad (2.2.7)$$

di mana

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Dari persamaan (2.2.6) dan (2.2.7) jelas bahwa persamaan Schrödinger adalah persamaan gelombang bagi partikel. Solusi persamaan itu adalah energi E dan fungsi gelombang $\varphi(x)$. Untuk menyelesaikan persamaan itu diperlukan syarat batas bagi fungsi gelombang $\varphi(x)$. Syarat batas itu bisa ditentukan jika bentuk energi potensial V diketahui sebelumnya.

Persamaan Schrödinger (2.2.6) untuk 1-dimensi dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (2.2.8)$$

Untuk itu nyatakanlah

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (2.2.9)$$

sehingga persamaan (2.2.8) menjadi

$$\hat{H} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (2.2.10)$$

\hat{H} disebut Hamiltonian partikel yang merupakan operator energi dari partikel. Untuk kasus 3-dimensi Hamiltonian itu adalah

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (2.2.11)$$

Hamiltonian di atas hanya bergantung pada ruang, tidak bergantung waktu. Jadi ia bersifat stasioner. Dalam persamaan (2.2.10) terlihat bahwa operasi operator \hat{H} pada fungsi $\varphi(x)$ menghasilkan energi E tanpa mengubah fungsi $\varphi(x)$. Persamaan seperti itu disebut persamaan nilai eigen, di mana E adalah nilai eigen energi dari operator \hat{H} dengan fungsi eigen $\varphi(x)$. Analogi dengan fisika klasik,

$E=K+V$, maka $-(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$ adalah operator energi kinetik dan V adalah operator energi potensial dari partikel.

Berdasarkan persamaan (2.1.6a), mengingat $\omega = E/\hbar$ fungsi gelombang partikel bisa dituliskan seperti

$$\psi(x,t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2.12)$$

. Jika operator \hat{H} dioperasikan pada fungsi lengkap itu maka

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(x,t) &= \hat{H}\varphi(x)e^{-iEt/\hbar} = E\varphi(x)e^{-iEt/\hbar} \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) \end{aligned}$$

Persamaan ini

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \hat{H}\psi(x,t) \quad (2.2.13)$$

disebut persamaan Schrödinger yang bergantung waktu.

Dengan fungsi gelombang $\varphi(x)$ dapat dinyatakan kerapatan peluang untuk menemukan partikel itu di posisi x dalam rentang dx , yakni $|\varphi(x)|^2 dx$ sehingga berlaku

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1 \quad (2.2.14)$$

Persamaan (2.2.14) itu menyatakan fungsi gelombang partikel yang dinormalisasi. Dalam persamaan itu $|\varphi(x)|^2 = \varphi^*(x)\varphi(x) = |\varphi(x)|^2$ di mana $\varphi^*(x)$ adalah konjugat dari $\varphi(x)$

Contoh 2.1:

Di antara fungsi-fungsi $A \sin ax$, $B \cos bx$ dan $Ce^{\alpha x}$ yang manakah fungsi eigen dari operator $\frac{d}{dx}$ dan

$\frac{d^2}{dx^2}$, dan tentukan nilai eigen bersangkutan.

$$\frac{d}{dx}(A \sin ax) = a(A \cos ax)$$

$$\frac{d}{dx}(B \cos bx) = -b(B \sin bx)$$

$$\frac{d}{dx}(Ce^{\alpha x}) = \alpha(Ce^{\alpha x})$$

Jadi, $A \sin ax$ dan $B \cos bx$ bukan fungsi eigen dari operator $\frac{d}{dx}$.

$$\frac{d^2}{dx^2}(A \sin ax) = -a^2(A \sin ax)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}(B \cos bx) = -b^2(B \cos bx)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}(Ce^{\alpha x}) = \alpha^2(Ce^{\alpha x})$$

Jelas bahwa $A \sin ax$, $B \cos bx$ dan $Ce^{\alpha x}$ adalah fungsi-fungsi eigen dari operator $\frac{d^2}{dx^2}$ masing-masing dengan nilai eigen $-a^2$, $-b^2$ dan α^2 .

Tinjau kembali persamaan Schrödinger yang bergantung waktu. Misalkan

$$\psi(x, t) = \hat{F}(t)\varphi(x).$$

Substitusi ke persamaan (2.2.13) menghasilkan:

$$i\hbar \frac{d\hat{F}}{dt} \varphi(x) = \hat{H}\hat{F}\varphi(x),$$

sehingga

$$i\hbar \frac{d\hat{F}}{dt} = \hat{H}\hat{F},$$

dan selanjutnya diperoleh $\hat{F}(t) \equiv e^{-i\hat{H}t/\hbar}$. Jadi, $\psi(x, t)$ adalah

$$\psi(x, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \varphi(x) \quad (2.2.15)$$

Dengan menguraikan operator eksponensial di atas,

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{-i\hat{H}t/\hbar} \varphi(x) = \left(1 - i\hat{H}t/\hbar + \frac{\hat{H}^2 t^2 / \hbar^2}{2!} - \dots \right) \varphi(x) \\ &= \left(1 - iEt/\hbar + \frac{E^2 t^2 / \hbar^2}{2!} - \dots \right) \varphi(x) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} \end{aligned}$$

Jadi, bentuk lengkap dari fungsi gelombang $\psi(x, t)$ adalah

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2.16)$$

Dari persamaan di atas dapat dinyatakan bahwa keadaan suatu partikel dengan energi E yang tak bergantung waktu adalah keadaan stasioner, dan fungsi gelombang $\psi(x, t) = \varphi(x) \exp(-iEt/\hbar)$ disebut keadaan stasioner. Fungsi gelombang $\psi(x, t)$ disebut juga fungsi keadaan.

2.3 Sifat-sifat Fungsi Gelombang

Dalam persamaan (2.2.8); $\varphi(x)$ adalah fungsi gelombang partikel yang tidak bergantung waktu. Dengan fungsi gelombang itu, peluang menemukan partikel di x dalam interval dx adalah $\varphi^*(x)\varphi(x)dx$, dan total peluang untuk menemukan partikel itu disepanjang sumbu- x adalah

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x)\varphi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1 \quad (2.3.1)$$

di mana $|\varphi(x)|^2$ disebut rapat peluang. Dalam persamaan ini, $\varphi^*(x)$ adalah konjugasi dari $\varphi(x)$. Fungsi $\varphi(x)$ yang memenuhi persamaan (2.3.1) disebut fungsi yang dinormalisasi.

Suatu fungsi gelombang partikel harus memiliki kelakuan yang baik agar sifat yang diungkapkan oleh persamaan (2.3.1) dapat terpenuhi. Sifat-sifat tersebut adalah:

- (i) tidak sama dengan nol, dan merupakan *single-valued*, artinya $\varphi(x)$ memiliki hanya satu harga saja untuk suatu harga x .
- (ii) fungsi dan turunannya kontinu di semua harga x , dan
- (iii) fungsi (harga mutlaknya) tetap terbatas (*finite*) untuk x menuju $\pm\infty$; dalam keadaan terikat $\varphi^*(x)\varphi(x) = 0$ di x menuju $\pm\infty$.

Jika ketiga persyaratan di atas dipenuhi, maka fungsi $\varphi(x)$ disebut sebagai fungsi yang berkelakuan baik.

Contoh 2.2:

Perhatikan fungsi gelombang dalam persamaan (2.1.10),

$$\varphi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$

Normalisasinya harus memenuhi:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_n(x)|^2 dx = C^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1.$$

Dengan menggunakan $\sin^2\theta = (1 - \cos 2\theta)/2$, maka hasil integral di atas adalah $C^2(L/2) = 1$ sehingga $C = \sqrt{2/L}$. Jadi secara lengkap fungsi yang dinormalisasi adalah,

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$

Berdasarkan integral di atas, maka untuk daerah $x \leq 0$ dan $x \geq L$, $\varphi_n(x) = 0$.

Suatu fungsi gelombang yang dinormalisasi dapat dinyatakan sebagai kombinasi linier dari beberapa fungsi yang masing-masing dinormalisasi juga. Jika $\Psi(x)$ adalah kombinasi linier dari sekumpulan fungsi-fungsi $\{\varphi_n(x)\}$, maka penulisannya secara umum adalah seperti:

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x) \quad (2.3.2)$$

di mana c_n adalah koefisien bagi fungsi $\varphi_n(x)$ yang biasanya riil atau kompleks. Koefisien itu memenuhi integral overlap seperti

$$c_m = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^*(x) \Psi(x) dx. \quad (2.3.3)$$

Jika fungsi-fungsi $\{\varphi_n(x)\}$ selain ternormalisasi juga ortogonal satu sama lain maka berlaku

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (2.3.4)$$

dan

$$\sum_n c_n^* c_n = 1. \quad (2.3.5)$$

Harga $\delta_{mn}=1$ jika $m=n$, dan $\delta_{mn}=0$ jika $m \neq n$. Fungsi-fungsi yang memenuhi persamaan (2.3.4) disebut ortonormal, yakni orthogonal satu sama lain dan masing-masing ternormalisasi. Dalam persamaan (2.3.2) $\{\varphi_n\}$ disebut fungsi basis bagi pembentukan fungsi Ψ .

Contoh 2.3:

Misalkan fungsi $\Psi(x) = \begin{cases} x; & 0 \leq x \leq L/2 \\ L-x; & L/2 \leq x \leq L \end{cases}$

Jika $\Psi(x) = \sum_n a_n \varphi_n(x)$; $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ tentukanlah harga-harga koefisien c_n . Fungsi $\Psi(0)=0$, dan $\Psi(L)=0$; harga-harga ini sama dengan $\varphi_n(0)=\varphi_n(L)=0$; jadi $\Psi(x)$ dan $\varphi_n(x)$ memiliki syarat batas yang sama sehingga $\Psi(x)$ dapat dinyatakan sebagai kombinasi linier dari fungsi-fungsi $\varphi_n(x)$. Berdasarkan persamaan (2.27) dan Apendiks 2,

$$\begin{aligned} c_n &= \int_0^L \varphi_n(x) \Psi(x) dx = \\ &= \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^{L/2} x \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx + \sqrt{\frac{2}{L}} \int_{L/2}^L (L-x) \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\ &= \frac{(2L)^{3/2}}{n^2 \pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \end{aligned}$$

Integral-integra di atas dapat diselesaikan dengan menggunakan Apendiks 1. Maka fungsi $\Psi(x)$ sebagai kombinasi linier dari fungsi-fungsi $\varphi_n(x)$ adalah

$$\therefore \Psi(x) = \frac{(2L)^{3/2}}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

Jika $\{\varphi_n(x)\}$ fungsi-fungsi non-ortogonal, maka secara umum

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_k^*(x) \varphi_l(x) dx &= S_{kl}; \\ \sum_{kl} c_k c_l S_{kl} &= 1 \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Persamaan (2.3.6) ini disebut integral overlap antara fungsi φ_k dan fungsi φ_l .

Untuk memudahkan penulisan, fungsi-fungsinya dituliskan dalam ket seperti $|\varphi_n\rangle$ dan konjugasinya dalam bra, $\langle\varphi_n|$. Integral overlap dituliskan seperti:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_k^*(x) \varphi_l(x) dx \equiv \langle\varphi_k|\varphi_l\rangle . \quad (2.3.7)$$

2.4 Operator Fisis

Suatu partikel memiliki besaran-besaran fisis seperti posisi, momentum dan energi. Setiap besaran fisis suatu partikel dikaitkan dengan operasinya; misalnya operator bagi energi total adalah \hat{H} yang di dalam ruang adalah:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (2.4.1)$$

di mana ∇^2 adalah operator Laplace. Energi total partikel sebagai jumlah energi kinetik dan energi potensial disebut Hamiltonian partikel (lihat foto). Sehubungan dengan operator besaran fisis berlaku istilah pengertian berikut:

- (i) Harga suatu besaran fisis adalah nilai eigen dari operasinya;
- (ii) Nilai eigen dari suatu operator besaran fisis berkaitan dengan suatu fungsi eigen; nilai eigen adalah ril.

Dalam persamaan harga eigen berlaku

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (2.4.2)$$

Berdasarkan (i) dan (ii), E adalah harga besaran fisis yakni energi, dan itu merupakan nilai eigen dari operator \hat{H} , dan $\varphi(x)$ adalah fungsi eigen dari operator \hat{H} tersebut. Karena E adalah harga eigen dari operator \hat{H} dengan fungsi eigen $\varphi(x)$ maka E adalah energi yang tetap dari partikel, sehingga $\psi(x,t) = \varphi(x) \exp(-iEt/\hbar)$ adalah keadaan stasioner; fungsi eigen seperti itu disebut fungsi keadaan partikel.

- (iii) Harga rata-rata suatu besaran fisis pada fungsi keadaannya memenuhi persamaan

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx . \quad (2.4.3)$$

Dalam hal ini, \hat{A} adalah operator dari besaran fisis, dan $\langle A \rangle$ adalah harga rata-ratanya dengan fungsi gelombang (keadaan) partikel bersangkutan yang ternormalisasi. Jika fungsi itu belum dinormalisasi, maka harga rata-rata itu harus diungkapkan sebagai berikut:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx} \quad (2.4.2)$$

Tinjau suatu operator besaran fisis dari partikel, misalnya \hat{A} , yang mempunyai sekumpulan nilai eigen $\{a_n\}$ masing-masing dengan fungsi-fungsi eigen $\{\varphi_n(x)\}$ yang ortonormal, maka persamaan

nilai eigen adalah

$$\hat{A}\varphi_n(x) = a_n \varphi_n(x). \quad (2.4.5)$$

Jika fungsi keadaan partikel $\Psi(x)$ merupakan kombinasi linier dari fungsi-fungsi eigen tersebut maka dapat dinyatakan

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x) \quad (2.4.6)$$

Dengan demikian maka harga rata-rata operator \hat{A} dalam keadaan itu adalah

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx \\ &= \sum_{mn} c_m^* c_n \int \varphi_m^*(x) \hat{A} \varphi_n(x) dx \\ &= \sum_{mn} c_m^* c_n a_n \int \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx \\ &= \sum_{mn} c_m^* c_n a_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2 a_n \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

Karena harga rata-rata suatu besaran fisis adalah ril maka berlaku

$$\int \varphi^*(x) \hat{A} \varphi(x) dx = \int [\hat{A} \varphi(x)]^* \varphi(x) dx. \quad (2.4.8)$$

Persamaan (2.4.8) merupakan kasus istimewa dari bentuk umum:

$$\int \psi^*(x) \hat{A} \phi(x) dx = \int [\hat{A} \psi(x)]^* \phi(x) dx \quad (2.4.9)$$

Secara matematik, operator yang memenuhi persamaan (2.4.9) disebut operator Hermitian, sedangkan $\psi(x)$ dan $\phi(x)$ merupakan fungsi-fungsi sembarang.

Menurut de Broglie, sebuah partikel yang bergerak sepanjang sumbu-x mempunyai momentum linier $p_x = \hbar k$ dengan $k = 2\pi/\lambda$ dan λ adalah panjang gelombang partikel. Fungsi gelombang partikel itu adalah $\varphi(x) = ae^{ikx}$. Bagaimanakah bentuk (representasi) operator momentum \hat{p}_x yang memiliki harga eigen $p_x = \hbar k$? Untuk itu misalkan berlaku persamaan nilai eigen:

$$\hat{p}_x \varphi(x) = \hbar k \varphi(x).$$

Tetapi dengan $\varphi(x) = ae^{ikx}$, dipenuhi

$$\hbar k \varphi(x) = -i\hbar \frac{d\varphi(x)}{dx}.$$

sehingga,

$$\hat{p}_x \varphi(x) = \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \varphi(x).$$

Jadi representasi dari operator momentum linier adalah

$$\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{d}{dx} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (2.4.10)$$

Mengingat hubungan antara momentum dan energi kinetik $K=p^2/2m$, maka dalam bentuk operator berlaku pula $\hat{K} = \hat{p}^2 / 2m$ sehingga $\hat{p}^2 = -\hbar^2 d^2 / dx^2$. Dari hubungan ini selanjutnya akan diperoleh representasi operator momentum seperti dalam persamaan (2.4.10) di atas.

Selanjutnya tinjaulah operator posisi $\hat{x} = x$ dan nyatakanlah $\phi_a(x)$ sebagai fungsi eigen sehingga

$$x\phi_a(x) = a\phi_a(x) \quad (2.4.11)$$

di mana a menyatakan harga eigen yang mungkin. Dari persamaan itu berlaku

$$(x - a)\phi_a(x) = 0 \quad (2.4.12)$$

sehingga,

$$\phi_a(x) \neq 0 \text{ untuk } x=a. \quad (2.4.13)$$

Artinya, jika $\psi = \phi_a(x)$ sebagai fungsi eigen dari \hat{x} dengan harga eigen a , maka rapat peluang $|\psi|^2 = 0$ untuk $x \neq a$.

Sebelum memahami sifat fungsi $\psi = \phi_a(x)$, tinjaulah fungsi tangga Heaviside $h(x)$, yang berharga:

$$\begin{aligned} h(x) &= 1 \text{ untuk } x > 0, \\ h(x) &= 0 \text{ untuk } x < 0, \\ h(x) &= 1/2 \text{ untuk } x = 0. \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

Untuk itu didefinisikan fungsi delta Dirac $\delta(x)$ sebagai turunan dari $h(x)$:

$$\delta(x) = \frac{dh(x)}{dx} = \begin{cases} 0 & \text{untuk } x \neq 0 \\ \infty & \text{untuk } x = 0 \end{cases} \quad (2.4.16)$$

Jika x diganti dengan $x-a$, maka

$$\begin{aligned} h(x-a) &= 1 \text{ untuk } x > a, \\ h(x-a) &= 0 \text{ untuk } x < a, \\ h(x-a) &= 1/2 \text{ untuk } x = a. \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

dan

$$\delta(x - a) = \begin{cases} 0 & \text{untuk } x \neq a \\ \infty & \text{untuk } x = a \end{cases} \quad (2.4.18)$$

Beberapa sifat dari fungsi delta Dirac dikemukakan di bawah ini.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a) \quad (2.4.19)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = 1 \quad (2.4.20)$$

Integral di atas tak harus dari $-\infty$ ke $+\infty$ tapi bisa juga dari $-\varepsilon$ ke $+\varepsilon$ asal a ada di dalam daerah itu. Persamaan (2.4.19) sejiwa dengan Kronecker delta dalam $\sum_j c_j \delta_{ij} = c_i$.

Sifat dalam persamaan (2.4.18) sama dengan sifat fungsi $\phi_a(x)$ dalam persamaan (2.4.13). Jadi, kita dapat nyatakan,

$$\phi_a(x) = \delta(x-a) \quad (2.4.21)$$

sehingga

$$\hat{x}\phi_a(x) = a\delta(x-a) \quad (2.4.22)$$

Sifat-sifat penting lainnya dari fungsi-fungsi gelombang dikemukakan di bawah ini. Jika $\varphi_1(x)$ dan $\varphi_2(x)$ merupakan fungsi-fungsi eigen dari operator besaran fisis (operator Hermitian) \hat{A} , masing-masing dengan nilai eigen a_1 dan a_2 , yakni

$$\hat{A}\varphi_1(x) = a_1\varphi_1(x); \quad \hat{A}\varphi_2(x) = a_2\varphi_2(x); \quad a_1 \neq a_2$$

Dari kedua persamaan eigen di atas berlaku

$$\begin{aligned} \int \varphi_1^*(x) \hat{A}\varphi_2(x) dx &= a_2 \int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx \\ \int [\hat{A}^* \varphi_1^*(x)] \varphi_2(x) dx &= a_1 \int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx \end{aligned}$$

Karena \hat{A} adalah operator Hermitian, maka

$$\int \varphi_1^*(x) \hat{A}\varphi_2(x) dx = \int [\hat{A}^* \varphi_1^*(x)] \varphi_2(x) dx$$

atau

$$\begin{aligned} a_2 \int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx &= a_1 \int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx \\ (a_2 - a_1) \int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx &= 0 \end{aligned}$$

Artinya, karena $a_1 \neq a_2$, maka

$$\int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx = 0$$

Sifat ini telah dikemukakan dalam persamaan (2.3.4). Jadi, fungsi eigen $\varphi_1(x)$ dan $\varphi_2(x)$ adalah orthogonal satu sama lain. Dengan demikian maka elemen matriks

$$A_{12} = \int \varphi_1^*(x) \hat{A}\varphi_2(x) dx = a_2 \int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx = 0$$

Selanjutnya, misalkan operator \hat{A} memiliki nilai eigen yang sama dengan kedua fungsi eigen $\varphi_1(x)$ dan $\varphi_2(x)$, yakni

$$\hat{A}\varphi_1(x) = a_1\varphi_1(x); \quad \hat{A}\varphi_2(x) = a_2\varphi_2(x); \quad a_1 = a_2 = a$$

Bila dua atau lebih fungsi-fungsi gelombang dengan nilai eigen yang sama, maka nilai eigen itu dikatakan berdegenerasi. Tingkat degenerasi adalah bilangan yang menyatakan banyaknya fungsi-fungsi dengan nilai eigen yang sama. Dalam contoh di atas, a berdegenerasi dua. Fungsi yang merupakan kombinasi linier dari kedua fungsi itu, adalah

$$\psi(x) = c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$$

Bagi operator \hat{A} ,

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi(x) &= c_1\hat{A}\varphi_1(x) + c_2\hat{A}\varphi_2(x) \\ &= a[c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)] = a\psi(x)\end{aligned}$$

Jadi, kombinasi linier dari dua fungsi gelombang itu adalah fungsi gelombang bagi operator \hat{A} dengan nilai eigen yang sama.

Contoh 2.4:

Fungsi-fungsi $\varphi_1=e^{-ikx}$ dan $\varphi_2=e^{ikx}$ adalah fungsi eigen bagi operator d^2/dx^2 dengan nilai eigen yang sama, $-k^2$. Jadi, $\psi=Ae^{-ikx} + Be^{ikx}$ adalah fungsi eigen juga dengan nilai eigen yang sama.

Selanjutnya,

$$\begin{aligned}\int \varphi_1^*(x)\hat{A}\varphi_2(x) dx &= \int [\hat{A}^* \varphi_1^*(x)]\varphi_2(x) dx \\ a_2 \int \varphi_1^*(x)\varphi_2(x) dx &= a_1 \int \varphi_1^*(x)\varphi_2(x) dx\end{aligned}$$

sehingga

$$(a_2 - a_1) \int \varphi_1^*(x)\varphi_2(x) dx = 0$$

Karena sama, $a_2-a_1=0$, maka $\int \varphi_1^*(x)\varphi_2(x) dx$ tidak harus nol; jika

$$\int \varphi_1^*(x)\varphi_2(x) dx = S_{12} \neq 0$$

maka kedua fungsi itu disebut non-ortogonal dan S_{12} disebut integral overlap.

$$A_{12} = \int \varphi_1^*(x)\hat{A}\varphi_2(x) dx = a_2 \int \varphi_1^*(x)\varphi_2(x) dx = a_2 S_{12}$$

Suatu set fungsi-fungsi non-ortogonal yang tak bergantung satu sama lain (bebas linier) dapat diortogonalisasi dengan cara yang dikenal sebagai metoda ortogonalisasi Schmidt. Dari $\phi_1(x)$ dan $\phi_2(x)$ yang non-ortogonal, misalkanlah

$$\varphi_1(x) = \phi_1(x),$$

dan pilih

$$\varphi_2(x) = \phi_2(x) + \alpha\phi_1(x).$$

Agar φ_1 dan φ_2 orthogonal satu sama lain maka

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 dx = \int \phi_1^* \phi_2 dx + \alpha \int \phi_1^* \phi_1 dx = 0$$

Maka diperoleh

$$\alpha = -\frac{\int \phi_1^* \phi_2 dx}{\int \phi_1^* \phi_1 dx}.$$

Contoh 2.5:

Fungsi-fungsi $\phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$ dan $\phi_2(x) = ax$ dalam daerah $0 \leq x \leq L$ adalah dua buah fungsi yang non-ortogonal. Maka

$$\alpha = -\frac{\int_0^L \phi_1^* \phi_2 dx}{\int_0^L \phi_1^* \phi_1 dx} = -\frac{a\sqrt{2/L} \int_0^L x \sin(\pi x/L) dx}{(2/L) \int_0^L \sin^2(\pi x/L) dx} = -\frac{aL^{3/2} \sqrt{2}}{\pi}$$

Jadi, $\phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$ dan $\phi_2(x) = ax - \frac{2aL}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$ orthogonal satu sama lain.

2.5 Komutator

Tinjau dua buah operator \hat{A} dan \hat{B} , maka didefinisikan

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0 \quad (2.5.1)$$

sebagai komutator dari \hat{A} dan \hat{B} .

Contoh 2.6:

Tentukanlah komutator dari operator-operator x dan d/dx . Ambillah suatu fungsi $\varphi(x)$, dengan mana dilakukan operasi berikut:

$$\begin{aligned} [x, \frac{d}{dx}] \varphi(x) &= x \left[\frac{d\varphi(x)}{dx} \right] - \frac{d}{dx} [x\varphi(x)] \\ &= x \frac{d\varphi(x)}{dx} - \varphi(x) - x \frac{d\varphi(x)}{dx} = -\varphi(x) \end{aligned}$$

Jadi, komutator dari x dan d/dx adalah

$$\left[x, \frac{d}{dx} \right] = -1.$$

Artinya, operator-operator x dan d/dx tidak komut satu sama lain. Komutator posisi dan momentum adalah $[\hat{x}, \hat{p}_x]$. Karena $[x, d/dx] = -1$, maka

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \equiv -i\hbar \left[x, \frac{d}{dx} \right] = i\hbar \quad (2.5.2)$$

Jika $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, kedua operator \hat{A} dan \hat{B} disebut komut. Jika berlaku

$$\hat{A}\psi = a\psi \text{ dan } \hat{B}\psi = b\psi.$$

Maka

$$\hat{A}\hat{B}\psi = b\hat{A}\psi = ba\psi$$

$$\hat{B}\hat{A}\psi = a\hat{B}\psi = ab\psi$$

sehingga

$$\hat{A}\hat{B}\psi - \hat{B}\hat{A}\psi = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = 0$$

Artinya, dua operator yang komut memiliki fungsi eigen yang sama.

2.6 Persamaan Gerak Heisenberg

Dalam persamaan (2.4.3) telah diperkenalkan definisi harga rata-rata suatu operator besaran fisis dari partikel. Secara umum jika $\langle A \rangle$ adalah harga rata-rata operator besaran fisis \hat{A} dengan fungsi gelombang $\psi(x,t)$ maka:



Werner Heisenberg
(1901-1976) Nobel
Fisika 1932

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t) \hat{A} \psi(x,t) dx \quad (2.6.1)$$

Variasi harga rata-rata itu terhadap waktu adalah

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx$$

Berdasarkan persamaan Schrödinger yang bergantung waktu (2.2.13) dan sifat hermitian dari operator \hat{A} , maka persamaan di atas dapat dituliskan seperti

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int \psi^* \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \right) \psi dx = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (2.6.2)$$

Persamaan inilah yang disebut teorema Ehrenfest. Selanjutnya, berdasarkan definisi harga rata-rata operator dapat didefinisikan

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int \psi^* \hat{A} \psi dx$$

sehingga dari persamaan (2.6.2) diperoleh

$$\hat{A} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \quad (2.6.3)$$

Dalam hal ini harus dibedakan bahwa \hat{A} adalah operator turunan, sedangkan $\partial \hat{A} / \partial t$ adalah turunan parsial operator \hat{A} terhadap t . Persamaan (2.6.3) di atas merupakan persamaan gerak dari operator \hat{A} ,

dan ini diperkenalkan untuk pertama kalinya oleh Heisenberg. Jika operator \hat{A} komut dengan \hat{H} , maka $\dot{\hat{A}} = \partial\hat{A}/\partial t$; tetapi jika operator \hat{A} selain komut dengan \hat{H} , juga tak bergantung waktu, maka $\dot{\hat{A}} = 0$; artinya harga rata-rata A tidak berubah terhadap waktu. Besaran fisis seperti itu disebut konstanta gerak dari partikel (kekal dalam pengertian klasik). Misalya, bagi suatu partikel yang bergerak sepanjang sumbu-x, operator posisi dan momentum tidak bergantung secara eksplisit terhadap waktu. Jadi,

$$\begin{aligned}\dot{\hat{p}} &= \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}, \hat{H}] \\ \dot{\hat{x}} &= \frac{1}{i\hbar}[\hat{x}, \hat{H}]\end{aligned}\tag{2.6.4}$$

Selanjutnya, karena $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V$, maka

$$\begin{aligned}\dot{\hat{p}} &= -\frac{dV}{dx}; \text{ gaya konservatif} \\ \dot{\hat{x}} &= \frac{p_x}{m}; \text{ kecepatan}\end{aligned}\tag{2.6.5}$$

2.7 Representasi Matriks

Telah dikemukakan dalam paragraf 2.4 bahwa dalam fungsi-fungsi basis $\{\varphi_i\}$ misalkan operator \hat{A} memiliki harga

$$A_{ij} = \int \varphi_i^*(x) \hat{A} \varphi_j(x) dx \tag{2.7.1}$$

dan misalkan

$$\int \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = S_{ij}. \tag{2.7.2}$$

A_{ij} disebut elemen matriks, S_{ij} disebut integral overlap; ungkapan operator \hat{A} dalam bentuk matriks adalah

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix}, \text{ dalam basis } \{\varphi_i\} \tag{2.7.3}$$

Untuk mengetahui nilai-nilai eigen dari operator \hat{A} , kita harus menentukan fungsi eigennya. Cara yang biasa dipakai orang adalah dengan megandaikan

$$\hat{A} \psi_n = a_n \psi_n \tag{2.7.4}$$

atau

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a_N \end{pmatrix}; \text{ dalam basis } \{\psi_i\} \quad (2.7.5)$$

Jadi, untuk memperoleh nilai-nilai eigen dari operator \hat{A} , harus dilakukan transformasi dari fungsi basis $\{\phi_i\}$ ke fungsi basis $\{\psi_i\}$. Proses transformasi itu disebut juga diagonalisasi matriks. Untuk itu misalkanlah suatu fungsi ψ sebagai kombinasi linier dari fungsi-fungsi basis $\{\phi_i(x)\}$:

$$\psi = \sum_{i=1} c_i \phi_i. \quad (2.7.6)$$

Dengan ungkapan itu maka dengan persamaan (2.7.3) diperoleh

$$\sum_i c_i \hat{A} \phi_i = a \sum_i c_i \phi_i. \quad (2.7.7)$$

Selanjutnya, persamaan (2.7.7) dikalikan dari kiri dengan ϕ_j^* lalu diintegral; hasilnya:

$$\sum_i c_i A_{ji} = a \sum_i c_i S_{ij}; \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (2.7.8)$$

atau

$$\sum_i (A_{ji} - a S_{ij}) c_i = 0 \quad (2.7.9)$$

atau dalam bentuk perkalian matriks:

$$\begin{pmatrix} (A_{11} - aS_{11}) & (A_{12} - aS_{12}) & \dots & (A_{1N} - aS_{1N}) \\ (A_{21} - aS_{21}) & (A_{22} - aS_{22}) & \dots & (A_{2N} - aS_{2N}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ (A_{N1} - aS_{N1}) & (A_{N2} - aS_{N2}) & \dots & (A_{NN} - aS_{NN}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} = 0 \quad (2.7.10)$$

Persamaan (2.7.10) dikenal sebagai persamaan sekuler.

Dalam persamaan (2.7.10) setiap A_{ij} dan S_{ij} sudah diketahui sebelumnya dengan menggunakan persamaan (2.7.1-2). Persamaan (2.7.10) memiliki solusi non-trivial jika dan hanya jika determinan

$$\begin{vmatrix} (A_{11} - aS_{11}) & (A_{12} - aS_{12}) & \dots & (A_{1N} - aS_{1N}) \\ (A_{21} - aS_{21}) & (A_{22} - aS_{22}) & \dots & (A_{2N} - aS_{2N}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ (A_{N1} - aS_{N1}) & (A_{N2} - aS_{N2}) & \dots & (A_{NN} - aS_{NN}) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.7.11)$$

Persamaan ini disebut determinan sekuler. Determinant ini dapat diungkapkan dalam bentuk

polinomial tingkat-N dalam a : $a^N + pa^{N-1} + qa^{N-2} + \dots = 0$. Artinya ada N buah harga-harga eigen a , yakni a_1, a_2, \dots, a_N yang merupakan nilai-nilai eigen dari operator \hat{A} .

Selanjutnya, untuk menentukan fungsi eigen ψ_n , substitusikan a_n ke dalam persamaan (2.7.10) untuk menghasilkan seperangkat harga $\{c_{ni}\}$. Jika fungsi eigen ψ_n ingin dinormalisasi, maka

$$\int |\psi_n|^2 dv = \sum_{i,j} c_{ni}^* c_{nj} S_{ij} = 1 \quad (2.7.12)$$

Akhirnya, solusi dari persamaan (2.7.4) adalah:

$$a_n \text{ dengan } \psi_n = \sum_{j=1}^N c_{nj} \varphi_j, \quad n=1, 2, \dots, N. \quad (2.7.13)$$

Yang telah dikemukakan di atas adalah jika fungsi-fungsi basis $\{\varphi_i\}$ non-ortonormal: $\int \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = S_{ij}$. Jika fungsi-fungsi basis itu ortonormal: $\int \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \delta_{ij}$, maka perhitungan menjadi lebih sederhana. Persamaan (2.7.9) menjadi

$$\sum_i (A_{ji} - a \delta_{ji}) c_i = 0 \quad (2.7.14)$$

atau

$$\begin{pmatrix} (A_{11} - a) & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & (A_{22} - a) & \dots & A_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & (A_{NN} - a) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} = 0 \quad (2.7.15)$$

Persamaan (2.7.11) menjadi

$$\begin{vmatrix} (A_{11} - a) & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & (A_{22} - a) & \dots & A_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & (A_{NN} - a) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.7.15)$$

dan normalisasi persamaan (2.7.12) menjadi

$$\int |\psi_n|^2 dv = \sum_{i,j} c_{ni}^* c_{nj} \delta_{ij} = \sum_i |c_{ni}|^2 = 1 \quad (2.7.17)$$

Contoh 2.7:

Dengan basis φ_1 dan φ_2 operator \hat{A} memiliki matriks 2x2 berikut:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} -10 & -4 \\ -4 & -8 \end{pmatrix}$$

Tentukanlah nilai-nilai eigen dari operator \hat{A} dengan menyatakan fungsi eigennya sebagai kombinasi linier dari φ_1 dan φ_2 jika

a) $S_{11}=S_{22}= 1$ dan $S_{12}=S_{21}=0,2$.

b) $S_{11}=S_{22}= 1$ dan $S_{12}=S_{21}=0$.

a) Dengan $S_{11}=S_{22}= 1$ dan $S_{12}=S_{21}=0,2$ maka fungsi-fungsi basis itu dinormalisasi tetapi tidak ortogonal. Misalkan $\hat{A} \psi = a\psi$ dan $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ maka persamaan sekuler adalah

$$\begin{pmatrix} -10 - aS_{11} & -4 - aS_{12} \\ -4 - aS_{21} & -8 - aS_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} -10 - a & -4 - 0,2a \\ -4 - 0,2a & -8 - a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \tag{2.7.18}$$

dan syarat normalisasi

$$\int |\psi|^2 dv = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12} = 1 \tag{2.7.19}$$

Maka determinan:
$$\begin{vmatrix} -10 - a & -4 - 0,2a \\ -4 - 0,2a & -8 - a \end{vmatrix} = 0$$

atau $0,96a^2 + 16,4a + 64 = 0$, sehingga $a_1 = -11,05$ dan $a_2 = -6,03$. Selanjutnya, substitusi $a_1 = -11,05$ ke persamaan sekuler (2.7.18) menghasilkan $1,05c_{11} - 1,79c_{12} = 0$ atau $c_{12} = 0,59c_{11}$. Substitusi ke persamaan (2.7.19) menghasilkan $c_{11} = 0,79$ dan $c_{12} = 0,47$. Jadi,

$$a_1 = -11,05; \psi_1 = 0,79 \varphi_1 + 0,47 \varphi_2.$$

Selanjutnya, substitusi $a_2 = -6,03$ ke persamaan sekuler (2.7.18) menghasilkan $3,97c_{21} + 2,79c_{22} = 0$ atau $c_{22} = -1,42c_{21}$. Substitusi ke persamaan (2.7.19) menghasilkan $c_{21} = 0,64$ dan $c_{22} = -0,91$. Jadi,

$$a_2 = -6,03; \psi_2 = 0,64 \varphi_1 - 0,91 \varphi_2.$$

b) Dengan $S_{11}=S_{22}= 1$ dan $S_{12}=S_{21}=0$ maka fungsi-fungsi basis itu ortonormal. Persamaan sekuler c)

$$\begin{pmatrix} -10 - a & -4 \\ -4 & -8 - a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \tag{2.7.20}$$

dan determinan

$$\begin{vmatrix} -10 - a & -4 \\ -4 & -8 - a \end{vmatrix} = 0$$

atau $a^2 + 18a + 64 = 0$, sehingga $a_1 = -13,125$ dan $a_2 = -4,875$. Substitusi $a_1 = -13,125$ ke persamaan sekuler (2.7.20): $3,125c_{11} - 4c_{12} = 0$ atau $c_{12} = 0,78c_{11}$. Selanjutnya substitusi ke persamaan (2.7.19): menghasilkan $c_{11} = 0,79$ dan $c_{12} = 0,61$. Jadi,

$$a_1 = -13,125; \psi_1 = 0,79 \varphi_1 + 0,61 \varphi_2.$$

Substitusi $a_2 = -4,875$ ke persamaan sekuler (2.66) menghasilkan $10,4c_{21} + 2c_{22} = 0$ atau $c_{12} = -5,2c_{21}$. Substitusi ke persamaan (2.7.19): menghasilkan $c_{21} = 0,61$ dan $c_{12} = -0,79$. Jadi,

$$a_2 = -4,875; \psi_2 = 0,61\phi_1 - 0,79\phi_2.$$

Dari contoh ini terlihat bahwa untuk kasus $S_{ij} = 0$ ($i \neq j$) trace dari matriks tidak berubah (invarian) karena transformasi basis dari $\{\phi_i\}$ ke $\{\psi_n\}$.

Soal-soal

2.1 Fungsi-fungsi berikut: $\psi_1(x) = e^{-x}$, $\psi_2(x) = e^{-2x}$, $\psi_3(x) = e^{-3x}$ didefinisikan dalam interval $0 < x < \infty$. Tunjukkan bahwa ketiga fungsi itu secara kuadratis adalah integrable dalam interval tersebut. Normalisasilah masing-masing fungsi itu. Dengan menggunakan metoda Schmidt tentukanlah set ortonormal dari fungsi-fungsi itu.

2.2 Dengan persamaan $-\frac{d^2\psi}{dx^2} = a\psi$, tentukanlah a dan $\psi(x)$ jika dikenakan syarat batas $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Tentukanlah $\psi(x)$ yang dinormalisasi.

2.3 Sebuah partikel bermassa m bergerak sepanjang sumbu- x tanpa pengaruh sesuatu gaya. Tuliskanlah persamaan Schrodinger untuk partikel itu, lalu tentukan fungsi gelombang dan energinya.

2.4 Buktikan: $\left[\frac{d}{dx}, x^n \right] = nx^{n-1}$.

2.5 Tunjukkan bahwa $\psi = \exp(-x/2)$ adalah fungsi eigen dari operator $\frac{d^2}{dx^2} - x^2$.

2.6 Buktikan: $\frac{d^2}{dx^2} - x^2 = \left(\frac{d}{dx} + x \right) \left(\frac{d}{dx} - x \right) + 1$.

2.7 Buktikan bahwa dua operator hermitian yang komut satu sama lain memiliki fungsi eigen yang sama.

2.8 Jika $\hat{A} = \exp\left(a \frac{d}{dx}\right)$, buktikan bahwa $\hat{A}\psi(x) = \psi(x+a)$.

2.9 Buktikan, jika $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ maka $e^{-i\hat{H}t/\hbar}\psi(x) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$.

2.10 Dalam persamaan (2.50) $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$; tunjukkan bahwa $[\hat{y}, \hat{p}_x] = 0$ dan $[\hat{z}, \hat{p}_x] = 0$.

2.11 Jika momentum sudut $\vec{L} = \hat{r} \times \hat{p}$, tentukanlah operator-operator yang berkaitan dengan komponen-komponen L_x , L_y , dan L_z .

2.12 Dengan menggunakan persamaan Schrödinger yang bergantung waktu, buktikan komutator posisi dan energi $[\hat{x}, \hat{H}] = i\hbar \frac{\hat{p}_x}{m}$.

2.13 Jika $\hat{H}\phi_n(x) = \varepsilon_n\phi_n(x)$ dan $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, buktikan: $\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_m^* \left(\frac{d\phi_n}{dx} \right) dx = (\varepsilon_n - \varepsilon_m) x_{mn}$,
di mana $x_{mn} = \int \phi_m^*(x) x \phi_n(x) dx$.

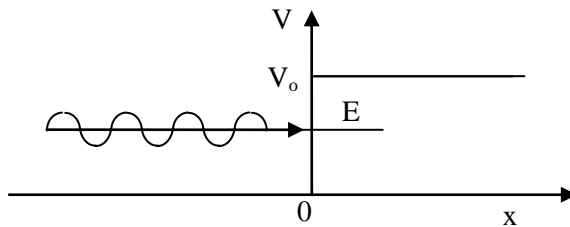
2.14 Bentuk matrik suatu operator adalah $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$. Hitunglah harga-harga eigennya dan tentukan fungsi eigen bersangkutan.

BAB 3 POTENSIAL SEDERHANA

Seperti telah dibahas dalam Bab 2, persamaan Schrödinger yang tidak bergantung waktu (2.2.6) untuk suatu partikel dapat diselesaikan bilamana bentuk potensial V yang dialaminya telah diketahui sebelumnya. Dalam bab ini akan dikemukakan pemakaian persamaan Schrödinger untuk beberapa bentuk potensial sederhana. Mulai bab ini dan selanjutnya, istilah energi potensial disingkat dengan potensial saja.

3.1 Potensial Tangga

Misalkan sebuah elektron bermassa m datang dari x -negatif menuju x -positif. Mulai di $x=0$ elektron itu menghadapi potensial tangga sebesar V_0 seperti diperlihatkan dalam Gb.3.1. Jika energi elektron, E , lebih kecil daripada V_0 , secara klasik ia akan terpantul sepenuhnya. Bagaimana menurut kuantum?



Gb.3.1 Potensial tangga; partikel datang dari kiri dengan energi $E < V_0$.

Misalkan fungsi gelombang elektron di sebelah kiri ($x < 0$) adalah $\varphi_1(x)$. Persamaan Schrödinger di daerah itu adalah

$$\frac{d^2 \varphi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_1 = 0 \quad (3.1.1)$$

Solusi persamaan ini adalah

$$\varphi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}; \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.1.2)$$

Fungsi gelombang di atas merupakan hasil penjumlahan gelombang datang beramplitudo A dan gelombang pantul beramplitudo B .

Di sebelah kanan di mana $x > 0$, misalkan fungsi gelombang elektron adalah $\varphi_2(x)$; persamaan Schrödinger dalam daerah itu adalah

$$\frac{d^2 \varphi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \varphi_2 = 0 \quad (3.1.3)$$

Karena $E < V_0$, maka solusi bagi fungsi gelombang merupakan fungsi eksponensial menurun seperti

$$\varphi_2(x) = Ce^{-Kx}; \quad K^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2 \quad (3.1.4)$$

Agar fungsi gelombang kontinu di $x=0$, harus berlaku syarat kontinuitas:

$$\varphi_1(0) = \varphi_2(0); \quad (3.1.5)$$

$$\left. \frac{d\varphi_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\varphi_2(x)}{dx} \right|_{x=0}$$

Dengan syarat itu diperoleh:

$$A + B = C; \quad ik(A - B) = -KC \quad (3.1.6)$$

Dari kedua persamaan ini diperoleh hubungan amplitudo:

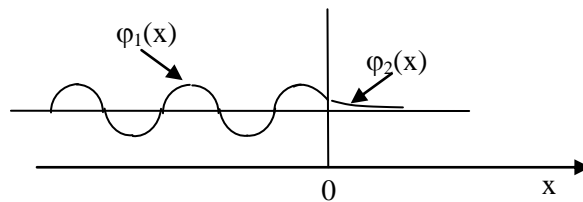
$$B = \frac{k - iK}{k + iK} A; \quad C = \frac{2k}{k + iK} A \quad (3.1.7)$$

dan selanjutnya, fungsi gelombang elektron adalah

$$\varphi_1(x) = Ae^{ikx} + \frac{k - iK}{k + iK} Ae^{-ikx}; \quad x < 0 \quad (3.1.8)$$

$$\varphi_2(x) = \frac{2k}{k + iK} Ae^{-Kx}; \quad x > 0 \quad (3.1.9)$$

Kedua fungsi tersebut dapat dilukiskan seperti Gb.3.2.



Gb.3.2 Fungsi gelombang elektron yang mengalami potensial penghalang terhingga; partikel datang dari kiri dengan energi $E < V_0$.

Kerapatan peluang elektron di $x > 0$ dapat dihitung dengan $\varphi_2(x)$ dalam persamaan (3.1.9) dan hasilnya adalah

$$|\varphi_2(x)|^2 = \frac{4k^2}{k^2 + K^2} |A|^2 e^{-2Kx} = \frac{4E}{V_0} |A|^2 e^{-2Kx} \quad (3.1.10)$$

Jadi, meskipun mengalami potensial penghalang yang lebih besar dari energinya, elektron masih mempunyai peluang berada di $x > 0$. Peluang itu menuju nol jika $V_0 \gg E$, atau di $x = \infty$.

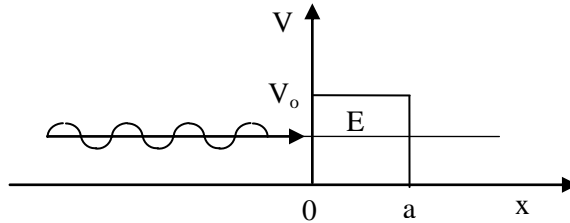
Berdasarkan persamaan (3.1.7), $|B/A|^2 = 1$ (buktikan sendiri) adalah reflektans; artinya intensitas terpantul sama dengan yang datang. Fungsi gelombang $\varphi_2(x)$ dalam persamaan (3.1.9) yang mengecil secara eksponensial merupakan indikasi dari terjadinya pantulan total. Akhirnya, $T = |C/A|^2 = 4k/(k^2 + K^2) = 4E/V_0$ adalah transmittans yang secara klasik tak dapat ditentukan.

3.2 Potensial Penghalang Persegi Terhingga

Sebagai perluasan dari uraian di atas, pandanglah potensial penghalang seperti

$$V(x) = \begin{cases} V_o; & 0 \leq x \leq a \\ 0; & x < 0, x > a \end{cases} \quad (3.2.1)$$

yang dilukiskan dalam Gb.3.3 di bawah ini.



Gb.3.3 Potensial penghalang terhingga persegi; partikel datang darikiri dengan energi $E < V_o$.

Fungsi gelombang elektron dalam daerah $x < 0$ sama dengan persamaan (3.1.2):

$$\varphi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}; \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.2.1)$$

Dalam daerah $0 < x < a$:

$$\varphi_2(x) = Ce^{Kx} + De^{-Kx} \quad (3.2.2)$$

dengan

$$K^2 = \frac{2m(V_o - E)}{\hbar^2} = \frac{2mV_o}{\hbar^2} - k^2 \quad (3.2.3)$$

Di daerah $x > 0$, tidak ada potensial; maka fungsi gelombang di sana adalah

$$\varphi_3(x) = Fe^{ikx} \quad (3.2.4)$$

Syarat kontinuitas seperti dalam persamaan (3.1.5) di $x=0$ dengan menggunakan fungsi-fungsi $\varphi_1(x)$ dan $\varphi_2(x)$, akan memberikan hubungan:

$$\begin{aligned} A + B &= C + D \\ ik(A - B) &= K(C - D) \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

dan syarat kontinuitas di $x=a$ dengan menggunakan $\varphi_2(x)$ dan $\varphi_3(x)$, memberikan

$$\begin{aligned} Ce^{Ka} + De^{-Ka} &= Fe^{ika} \\ K(Ce^{Ka} - De^{-Ka}) &= ikFe^{ika} \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Selanjutnya, dengan mengeliminasi C dan D, akan diperoleh koefisien refleksi:

$$\frac{B}{A} = \frac{(K^2 + k^2) \sinh(Ka)}{(K^2 - k^2) \sinh(Ka) + 4ikK \cosh(Ka)}$$

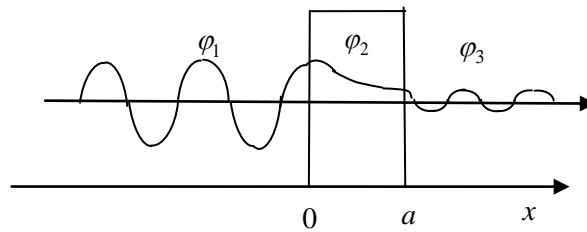
Jadi, reflektansi adalah

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{V_o^2 \sinh^2(Ka)}{V_o^2 \sinh^2(Ka) + 4E(V_o - E)} \quad (3.2.7)$$

Jika tidak ada kebocoran daya, maka $R+T=1$, sehingga diperoleh

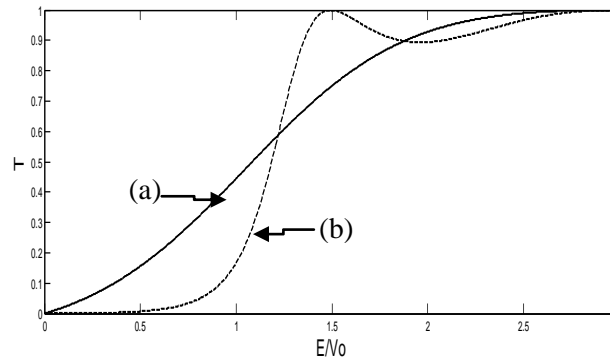
$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{4E(V_o - E)}{V_o^2 \sinh^2(Ka) + 4E(V_o - E)} \quad (3.2.8)$$

Ilustrasi fungsi gelombang-fungsi diperlihatkan dalam Gb.3.4a. $R = |B|^2 / |A|^2$ merupakan koefisien pantulan di $x=0$ dan $T = |F|^2 / |A|^2$ adalah koefisien transmisi di $x=a$.



Gb.3.4a Fungsi gelombang elektron yang mengalami potensial penghalang terhingga persegi; elektron dapat menerobos penghalang.

Dalam Gb.3.4b diperlihatkan transmissi sebagai fungsi E/V_o untuk (a) $2mV_o a^2 / \hbar^2 = 5$ dan (b) $2mV_o a^2 / \hbar^2 = 20$. Sebagai gambaran, untuk $a=10$ nm maka (a) $V_o=7,6$ eV dan (b) $30,2$ eV. Terlihat bahwa untuk $E/V_o < 1$ transmittans $T > 0$. Jadi, secara kuantum elektron dapat menerobos potensial penghalang meskipun energinya lebih kecil daripada potensial penghalang. Fenomena inilah yang disebut sebagai efek terobosan (*tunnel effect*).



Gb.3.4b Transmittans sebagai fungsi E/V_o dari suatu potensial penghalang dengan: (a) $2mV_o a^2 / \hbar^2 = 5$ dan (b) $2mV_o a^2 / \hbar^2 = 20$.

Terobosan partikel berlangsung dalam peluruhan radioaktif. Dalam kasus uranium suatu partikel- α (identik dengan inti atom He) mengalami gaya dorong elektrostatik inti hingga jarak 10^{-8} μm dari inti. Kurang dari jarak itu gaya tersebut bersifat tarikan dan berbentuk sumur potensial. Partikel-partikel- α di dalam sumur potensial itu melawan gaya tarik dan dapat menerobos penghalang dan selanjutnya terdorong keluar, meskipun secara eksperimen ditunjukkan bahwa energi partikel- α itu lebih kecil daripada potensial penghalang. Teori tentang ini dikemukakan dalam Bab 8.9. Aplikasi

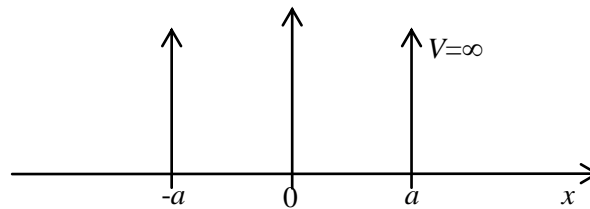
penting dari efek terobosan ditemukan dalam divais modern seperti *tunnel diode*, *quantum computing* dan *scanning tunneling microscope*.

3.3 Potensial Persegi Tak Terhingga

Andaikanlah suatu elektron dalam pengaruh potensial berbentuk sumur tak terhingga berdimensi-1 seperti berikut:

$$\begin{aligned} V(x) &= 0; & -a < x < a \\ &= \infty; & x \geq a, x \leq -a \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

Seperti terlihat dalam Gb.3.5, elektron berada dalam daerah $-a < x < a$, dan sama sekali tak dapat ke luar daerah itu. Dengan perkataan lain peluang elektron berada di $x > a$ dan di $x < -a$ sama dengan nol.



Gb.3.5 Potensial persegi tak hingga berdimensi-1.

Oleh sebab itu, jika $\psi(x)$ diandaikan sebagai fungsi gelombang elektron, maka syarat batas bagi fungsi gelombang itu adalah:

$$\varphi(a) = \varphi(-a) \quad (3.3.2)$$

Karena $V=0$ dalam daerah $-a < x < a$ elektron dalam keadaan bebas, maka persamaan Schrödinger bagi elektron tersebut adalah:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi = 0 \quad (3.3.3)$$

atau

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + k^2 \varphi = 0; \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.3.4)$$

Solusi persamaan (3.3.3) adalah

$$\varphi(x) = C \cos kx \quad \text{dan} \quad \varphi(x) = D \sin kx \quad (3.3.5)$$

Dengan syarat batas dalam persamaan (3.3.2), untuk $x=a$ diperoleh

$$\begin{aligned} \cos ka &= 0; \quad k = \frac{n\pi}{2a}; \quad n = 1, 3, 5, \dots \\ \sin ka &= 0; \quad k = \frac{n\pi}{2a}; \quad n = 2, 4, 6, \dots \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Jadi fungsi eigen adalah:

$$\varphi_n(x) = C \cos(n\pi x / 2a) \quad \text{untuk } n=1, 3, 5, \dots$$

$$\varphi_n(x) = D \sin(n\pi x/2a) \text{ untuk } n=2,4,6 \dots$$

Harga C dan D dihitung melalui normalisasi fungsi, yakni:

$$\int_{-a}^a \varphi_n^*(x) \varphi_n(x) dx = 1;$$

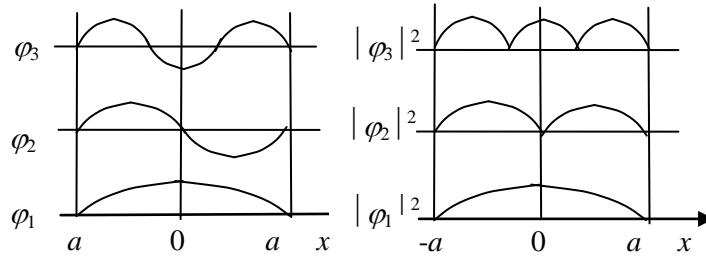
Hasilnya adalah $C=D=1/\sqrt{a}$, sehingga fungsi-fungsi eigen adalah:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a} x\right); n = 1,3,5,\dots \quad (3.3.7)$$

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a} x\right); n = 2,4,6,\dots \quad (3.3.8)$$

Fungsi-fungsi ini membentuk set ortonormal; artinya:

$$\int \varphi_n(x) \varphi_m(x) dx = \delta_{nm} \quad (3.3.9)$$



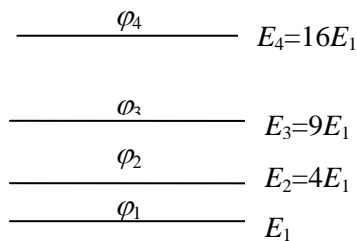
Gb.3.6 Fungsi-fungsi eigen φ_n dan kerapatan peluang $|\varphi_n|^2$.

Berdasarkan persamaan (3.3.7 dan 3.3.8), fungsi-fungsi eigen berikut kerapatan peluang keberadaan elektron dapat dilukiskan seperti dalam Gb.3.6. Dari bentuknya, fungsi-fungsi itu mirip dengan fungsi-fungsi gelombang kawat bergetar yang kedua ujungnya tetap.

Selanjutnya, dari persamaan (3.3.4) dan (3.3.6) diperoleh harga eigen energi:

$$E_n = n^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \right); n = 1,2,3,\dots \quad (3.3.10)$$

Energi ini bernilai diskrit (tidak kontinu, tapi bertingkat-tingkat) yang ditandai oleh bilangan kuantum n ; rupanya, suatu partikel yang terperangkap dalam sumur potensial akan memiliki energi diskrit seperti diperlihatkan dalam Gb.3.7.



Gb.3.7 Tingkat-tingkat energi elektron yang terperangkap dalam sumur potensial tak terhingga.

Sebagai gambaran, misalkan $a=1$ cm, maka $E_n=n^2(9,4\times 10^{-16}$ eV) sehingga beda energi $E_2-E_1=2,8\times 10^{-15}$ eV. Beda energi ini sangat kecil sehingga energi elektron di dalam sumur boleh dikatakan kontinu. Tetapi, untuk $a=5$ nm, $E_n=n^2(3,76\times 10^{-3}$ eV) dan beda energi $E_2-E_1=11,3\times 10^{-3}$ eV. Beda energi ini cukup besar, sehingga untuk a yang kecil energi elektron dipandang diskrit. Sumur potensial lebih realistis dikemukakan dalam paragraf 3.4.

Dari pembicaraan di atas dapat dikemukakan istilah rapat-keadaan sebagai berikut. Jumlah keadaan Δn dalam interval Δk sesuai dengan persamaan (3.3.6) adalah

$$\Delta n = 2a \frac{\Delta k}{\pi} \quad (3.3.11)$$

Jumlah keadaan $\Gamma(E)$ dengan energi kurang dari E terlihat pada persamaan (3.3.10) adalah

$$\Gamma(E) \equiv n = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.3.12)$$

Jika jumlah keadaan dengan energi antara E dan $E+dE$ adalah $d\Gamma$, maka rapat keadaan $g(E)$ ditetapkan sebagai

$$g(E) = \frac{d\Gamma}{dE} \quad (3.3.13)$$

Dengan menggunakan persamaan (3.3.12) selanjutnya diperoleh

$$g(E) = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2E\hbar^2}} \quad (3.3.14)$$

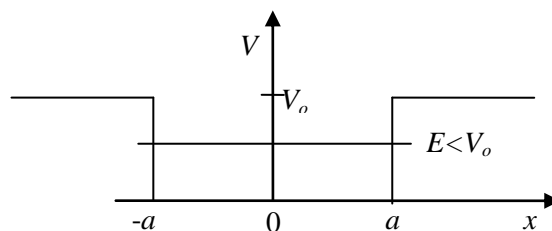
Terlihat dalam kasus ini bahwa rapat keadaan berkurang terhadap peningkatan energi. Ini menggambarkan adanya batasan terhadap gerakan partikel dalam satu dimensi.

3.4 Potensial Persegi Terhingga

Misalkan elektron berada dalam sumur potensial terhingga seperti:

$$\begin{aligned} V(x) &= 0; & -a < x < a \\ &= V_o; & x \geq a, x < -a \end{aligned} \quad (3.3.15)$$

Seperti diperlihatkan dalam Gb.3.8, elektron berada dalam daerah $-a < x < a$. Jika energi $E < V_o$ secara klasik elektron tak dapat ke luar daerah itu. Tetapi secara kuantum, karena potensial itu terhingga elektron masih berpeluang berada diluar daerah $-a < x < a$. Jadi, dalam hal ini syarat batas yang dapat dinyatakan hanyalah $\psi(\infty)=0$.



Gb.3.8 Sumur potensial persegi terhingga.

Persamaan Schrödinger untuk daerah $-a < x < a$ di mana $V=0$ atau elektron dalam keadaan bebas, adalah:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\varphi = 0 \quad (3.3.16)$$

dengan mana diperoleh solusi berikut:

$$\varphi(x) = \cos kx \quad \text{dan} \quad \varphi(x) = \sin kx \quad (3.3.17)$$

dengan

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.3.18)$$

Untuk daerah $|x| \geq a$, persamaan Schrödinger adalah:

$$-\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V_o - E)\varphi = 0 \quad (3.3.19)$$

Jika diasumsikan energi elektron $E < V_o$ maka $\varphi(x)$ merupakan fungsi exponential yang menurun dan menuju nol di $|x| = \infty$. Jadi, untuk $|x| \geq a$

$$\varphi(x) = C e^{-K|x|} \quad (3.3.20)$$

dengan

$$K^2 = \frac{2m(V_o - E)}{\hbar^2} \quad (3.3.21)$$

Agar $\varphi(x)$ kontinu untuk semua harga x , kedua persamaan 3.3.17) dan (3.3.21) beserta turunannya di $x = \pm a$ harus sama. Jadi,

$$\begin{aligned} \cos ka &= C e^{-Ka} \\ -k \sin ka &= -K C e^{-Ka} \end{aligned}$$

sehingga,

$$ka \operatorname{tg} ka = Ka \quad (3.3.22)$$

Begitu pula,

$$\begin{aligned} \sin ka &= C e^{-Ka} \\ k \cos ka &= -K C e^{-Ka} \end{aligned}$$

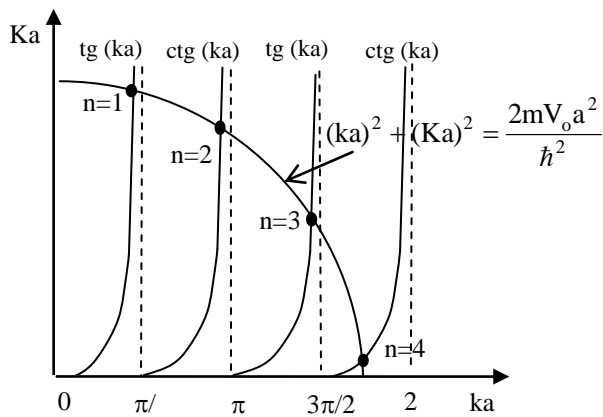
sehingga

$$ka \operatorname{ctg} ka = -Ka \quad (3.3.23)$$

Selain itu, dari persamaan (3.3.18) dan (3.3.21) diperoleh persamaan lingkaran

$$(ka)^2 + (Ka)^2 = \frac{2mV_o a^2}{\hbar^2} \quad (3.3.24)$$

Ketiga persamaan (3.3.22), (3.3.23) dan (3.3.24) digambarkan dalam Gb.3.9. Perpotongan lingkaran (V_o tertentu) dengan garis-garis $\operatorname{tg}(ka)$ dan $\operatorname{ctg}(ka)$ memberikan harga-harga k untuk V_o tersebut. Harga-harga k itu ditandai dengan bilangan kuantum $n=0, 2, 4, \dots$ untuk perpotongan dengan $\operatorname{tg}(ka)$ dan $n=1, 3, 5, \dots$ untuk perpotongan dengan $\operatorname{ctg}(ka)$. Selanjutnya dengan persamaan (3.3.18)



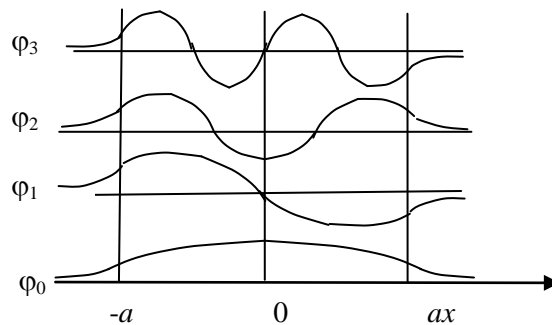
Gb.3.9 Grafik untuk menentukan harga-harga k.

diperoleh harga-harga eigen energi:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}; n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3.25)$$

Terlihat dalam Gb.3.9 bahwa jumlah tingkat energi sangat bergantung pada harga $V_0 a^2$; misalnya untuk $(2mV_0)^{1/2} \leq \pi \hbar / 2a$ hanya ada satu tingkat energi, dan untuk $\pi \hbar / 2a < (2mV_0)^{1/2} \leq \pi \hbar / a$ ada dua tingkat energi dan seterusnya.

Fungsi-fungsi eigen di dalam sumur potensial mirip dengan persamaan (3.3.7) dan (3.3.8) tetapi mulai di $|x|=a$ fungsi-fungsi itu menurun secara eksponensial menuju 0 di $|x|=\infty$. Untuk jelasnya, fungsi-fungsi itu diperlihatkan dalam Gb.3.10.

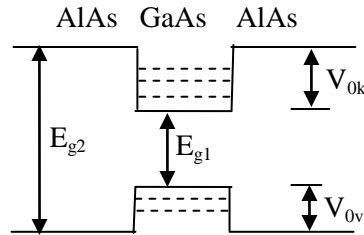


Gb.3.10 Fungsi-fungsi eigen dari partikel dalam sumur potensial terhingga.

Dari uraian di atas, jelaslah bahwa meskipun potensial yang dialami elektron itu terhingga, namun karena $E < V_0$, energinya tetap diskrit (persamaan (3.3.25)). Keadaan energi yang diskrit itu merupakan ciri dari partikel yang terikat dalam sumur potensial. Karena potensial itu berhingga, fungsi-fungsi eigen mempunyai ekor berbentuk eksponensial menurun di luar sumur. Artinya, elektron masih mempunyai peluang berada di luar sumur.

Sumur potensial ideal seperti dalam contoh ini mendasari pengembangan devais moderen yang disebut sumur kuantum (*quantum well*). Suatu sumur kuantum dibuat dari suatu film tipis dari bahan semikonduktor yang disisipkan di antara dua lapisan semikonduktor yang *bandgap*-nya lebih lebar. Contohnya sumur kuantum AlAs/GaAs/AlA. Bandgap GaAs adalah $E_{g1} = 1,43$ eV dan bandgap

AlAs E_{g2} =2,68 eV. Berdasarkan sifat struktur komposit, $V_{ok}=0,6 \times (2,68-1,43)=0,75$ eV di pita konduksi GaAs, sedangkan $V_{ov}=0,4 \times (2,68-1,43)=0,5$ eV di pita valensi GaAs seperti diperlihatkan dalam Gb. 3.11. Jika tebal film GaAs cukup tipis, misalnya 5-10 nm, akan muncul tingkat-tingkat energi elektron di pita konduksi dan tingkat-tingkat energi hole di pita valensi. Dalam perhitungan perlu disadari bahwa massa elektron dan hole harus dipandang secara efektif. Misalnya untuk GaAs massa efektif elektron $m_e^* = 0,067m_0$ dan massa efektif hole $m_h^* = 0,082m_0$ sedangkan untuk AlAs $m_e^* = 0,092m_0$, $m_h^* = 0,109m_0$; $m_0=9,1 \times 10^{-31}$ kg. Seperti terlihat dalam Gb. 3.11, jika lapisan-lapisan AlAs/GaAs/AlAs disusun tegak lurus sumbu-x, maka elektron dan hole bebas bergerak dalam bidang-yz.



Gb. 3.11 Sumur kuantum AlAs/GaAs/AlAs.

Sumur kuantum mempunyai banyak aplikasi optoelektronik seperti sumber cahaya berdaya tinggi untuk terapi medik, pemerosesan material, laser *printing*, dan sumber laser berfrekuensi tunggal untuk telekomunikasi optik.

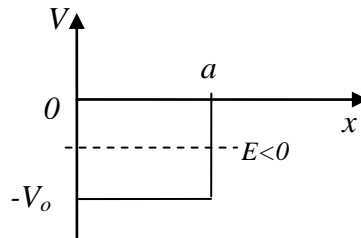
3.5 Potensial Persegi dengan Dinding

Misalkan partikel berada dalam sumur potensial terhingga seperti:

$$V(x) = -V_o; \quad 0 < x < a \quad (3.5.1)$$

$$= 0; \quad x \geq a$$

Seperti diperlihatkan dalam Gb.3.12, elektron berada dalam daerah $0 < x < a$; di $x=0$, potensial itu ∞ sehingga elektron tidak mungkin berada di daerah $x < 0$. Bagaimanakah energi dan fungsi gelombang elektron jika $E < 0$?



Gb.3.12 Potensial persegi dengan dinding di $x=0$.

Di dalam daerah $0 < x < a$, persamaan Schrödinger adalah

$$\frac{d^2 \phi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_o) \phi_1 = 0 \quad (3.5.2)$$

atau

$$\frac{d^2 \phi_1}{dx^2} + k^2 \phi_1 = 0 \quad (3.5.3)$$

dengan

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_o) \quad (3.5.4)$$

Solusi persamaan ini adalah

$$\varphi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.5.5)$$

Karena $\varphi_1(0)=0$, maka $A+B=0$ atau $B=-A$. Jadi persamaan (3.5.5) adalah:

$$\varphi_1(x) = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = C \sin kx. \quad (3.5.6)$$

Persamaan Schrödinger di daerah $x>a$ adalah:

$$\frac{d^2\varphi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\varphi_2 = 0 \quad (3.5.7)$$

atau

$$\frac{d^2\varphi_2}{dx^2} - K^2\varphi_2 = 0 \quad (3.5.8)$$

dengan

$$K^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.5.9)$$

Tanda negatif diberikan karena energy E itu negatif. Solusi persamaan (3.5.8) di atas adalah

$$\varphi_2(x) = D e^{-Kx} \quad (3.5.10)$$

Kesinambungan kedua fungsi di $x=a$ harus memenuhi $\varphi_1=\varphi_2$ dan $d\varphi_1/dx=d\varphi_2/dx$. Jadi,

$$\begin{aligned} C \sin ka &= D e^{-Ka}, \\ kC \cos ka &= -KD e^{-Ka}. \end{aligned}$$

Dari kedua persamaan ini diperoleh:

$$D = C \sqrt{\frac{k^2 \exp(2Ka)}{k^2 + K^2}} \quad (3.5.11)$$

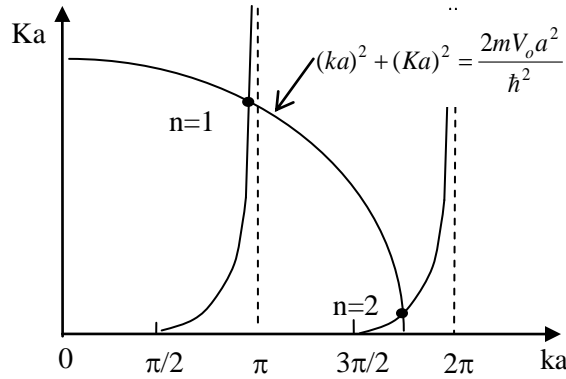
dan

$$k \operatorname{actg}(ka) = -Ka \quad (3.5.12)$$

Di pihak lain, dari persamaan (3.5.4) dan (3.5.9) diperoleh persamaan lingkaran:

$$k^2 a^2 + K^2 a^2 = \frac{2mV_o a^2}{\hbar^2} \quad (3.5.13)$$

Mirip dengan persoalan dalam paragraph 3.4, penyelesaian diperoleh dengan metoda grafik. Persamaan (3.5.12) dan (3.5.13) diplot seperti Gb.3.13 di bawah ini.

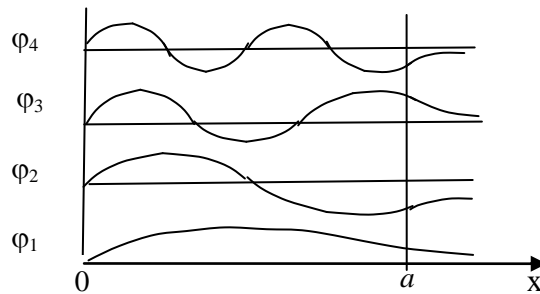


Gb.3.13 Grafik untuk menentukan harga-harga k atau K.

Dari persamaan (3.5.4) dan (3.5.9), tingkat-tingkat energi dapat ditentukan sebagai berikut:

$$E_n = \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m} - V_o \quad \text{atau} \quad E_n = -\frac{K_n^2 \hbar^2}{2m} \quad (3.5.14)$$

di mana k_n dan K_n diperoleh berdasarkan titik-titik potong dalam gambar. Terlihat dalam gambar bahwa harga $V_o a^2$ menentukan jumlah titik potong; misalnya untuk $2mV_o a^2 / \hbar^2 < \pi^2 / 4$ tidak ada titik potong, untuk $\pi^2 / 4 < 2mV_o a^2 / \hbar^2 < 9\pi^2 / 4$ hanya ada satu titik potong, $n=1$, dan seterusnya. Bentuk fungsi-fungsi keadaan dapat digambarkan dengan menggunakan persamaan (3.5.6) dan (3.5.10); hasilnya diperlihatkan dalam Gb.3.14.



Gb.3.14 Fungsi-fungsi keadaan sehubungan dengan potensial dalam Gb.3.13

3.6 Osilator Harmonis Sederhana

Pertama, akan dibahas osilator harmonis sederhana. Dalam mekanika klasik, suatu osilator harmonis sederhana adalah suatu benda yang bergerak osilasi dengan simpangan kecil dalam pengaruh gaya konservatif:

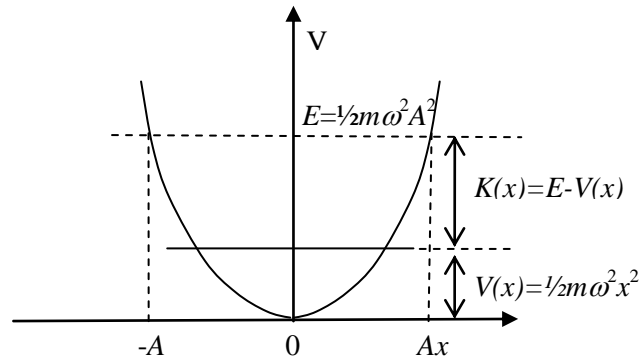
$$\vec{F} = -m\omega^2 \vec{x} \quad (3.6.1)$$

dengan m adalah massa benda, dan ω adalah frekuensi sudut dari osilasi berbentuk sinusoida:

$$x(t) = A \sin \omega t \quad (3.6.2)$$

dengan A adalah simpangan maksimum (amplitudo). Dengan gaya konservatif tersebut, energi potensial yang dimiliki benda adalah:

$$V = -\int_0^x \vec{F} \cdot d\vec{x} = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (3.6.3)$$



Gb.3.15 Energi osilator harmonis sederhana dalam pandangan klasik.

Energi total sebagai jumlah energi potensial dan energi kinetik diperlihatkan dalam Gb.3.15 adalah

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \quad (3.6.4)$$

Jadi, secara klasik osilator memiliki energi tunggal.

Selanjutnya akan dibahas pandangan fisika kuantum. Sebagaimana lazimnya, pembahasan menurut fisika kuantum harus diawali dari persamaan Schrödinger

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \varphi(x) = 0. \quad (3.6.5)$$

Substitusi persamaan (3.6.3) ke persamaan Schrödinger memberikan

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \varphi(x) = 0. \quad (3.6.6)$$

Untuk menyelesaikan persamaan (3.6.6) terlebih dahulu dilakukan penyederhanaan. Misalkan

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}; \quad c = \frac{2E}{\hbar\omega}; \quad z = ax \quad (3.6.7)$$

dengan mana persamaan Schrödinger menjadi

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} + (c - z^2) \varphi(z) = 0. \quad (3.6.8)$$

Persamaan ini dapat diselesaikan dalam dua tahap. Tahap pertama, untuk z menuju ∞ maka c dapat diabaikan, sehingga berlaku $\varphi(z) = \exp(-1/2 z^2)$. Tahap berikutnya, nyatakan fungsi lengkap seperti:

$$\varphi(z) = H(z) e^{-z^2/2} \quad (3.6.9)$$

dan kembalikan ke persamaan (3.6.8)); hasilnya

$$\frac{d^2 H(z)}{dz^2} - 2z \frac{dH}{dz} + (c-1)H = 0. \quad (3.6.10)$$

Melihat bentuknya, persamaan di atas merupakan persamaan diferensial Hermite. Solusinya adalah polinomial Hermite sebagai berikut

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z^2}) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.6.11)$$

dengan

$$n = \frac{1}{2}(c-1) \quad (3.6.12)$$

Berdasarkan persamaan (3.6.7) dan 3.6.12) diperoleh harga-harga eigen energi:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.6.13)$$

dan berdasarkan persamaan (3.6.9), fungsi-fungsi eigen bersangkutan adalah

$$\begin{aligned} \varphi_n(z) &= N_n H_n(z) e^{-\frac{1}{2}z^2} \\ N_n &= \sqrt{\frac{1}{2^n n! \pi^{1/2}}} \end{aligned} \quad (3.6.14)$$

Jika variable dikembalikan ke x, akan diperoleh

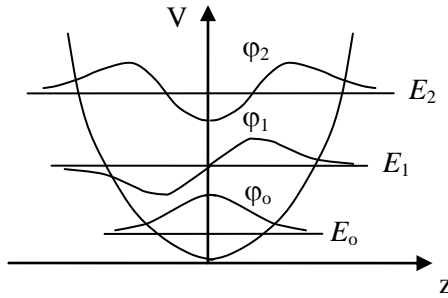
$$\begin{aligned} \varphi_n(x) &= N_n H_n(ax) e^{-\frac{1}{2}a^2 x^2} = \sqrt{a} \varphi_n(z) \\ N_n &= \sqrt{\frac{a}{2^n n! \pi^{1/2}}} \end{aligned} \quad (3.6.15)$$

di mana N_n adalah faktor normalisasi dan n merupakan bilangan kuantum. Karena polinom Hermite bersifat ortogonal maka fungsi-fungsi eigen tersebut membentuk set yang ortonormal. Terlihat bahwa, karena partikel terperangkap dalam potensial V, maka energinya tidak kontinu tetapi diskrit adanya. Fungsi gelombang $\varphi_0(z) = \sqrt{(1/\pi^{1/2})} \exp(-\frac{1}{2}z^2)$ disebut keadaan dasar dengan energi $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Berdasarkan bentuk umum polinom Hermite dalam persamaan (3.6.11), beberapa polinom dapat diturunkan sebagai berikut:

$$\begin{aligned} H_0(z) &= 1; \\ H_1(z) &= 2z; \\ H_2(z) &= 4z^2 - 2 \\ H_3(z) &= 8z^3 - 12z \end{aligned} \quad (3.6.16)$$

Untuk memperoleh gambaran lebih jelas, dengan menggunakan persamaan (3.6.14) dan (3.6.16), fungsi-fungsi eigen suatu osilator harmonis sederhana dapat dilukiskan seperti dalam Gb.3.16.

Selanjutnya, berdasarkan persamaan (3.6.16) diperoleh sifat-sifat penting polinom Hermite sebagai berikut.



Gb.3.16 Fungsi-fungsi eigen suatu osilator sederhana

(i). Hubungan rekursif:

$$H_{n+1}(z) = 2zH_n(z) - 2nH_{n-1}(z); \quad (3.6.17)$$

$$\frac{dH_n(z)}{dz} = 2nH_{n-1}(z); \quad (3.6.18)$$

(ii). Sifat ortogonalitas:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} H_m(z) H_n(z) dz = 2^n n! \pi^{1/2} \delta_{mm} \quad (3.6.19)$$

Faktor normalisasi dalam persamaan (3.6.14) diperoleh dengan menggunakan sifat (ii) di atas. Persamaan Schrödinger (3.6.8) dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{1}{2} \hbar \omega \left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2 \right) \varphi_n(z) = E_n \varphi_n(z). \quad (3.6.20)$$

dengan E_n dan $\varphi_n(z)$ masing-masing seperti dalam persamaan (3.6.13) dan (3.6.14). Jika diandaikan operator-operator:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(z + \frac{d}{dz} \right); \quad \hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(z - \frac{d}{dz} \right); \quad (3.6.21)$$

maka persamaan (3.6.20) berubah menjadi:

$$\frac{1}{2} \hbar \omega (2\hat{a}^+ \hat{a} + 1) \varphi_n(z) = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}) \varphi_n(z)$$

sehingga

$$\hat{a}^+ \hat{a} \varphi_n(z) = n \varphi_n(z). \quad (3.6.22)$$

Operator \hat{n}

$$\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad (3.6.23)$$

didefinisikan sebagai operator bilangan. Persamaan (3.6.20) dapat juga dinyatakan sebagai

$$\frac{1}{2} \hbar \omega (2\hat{a} \hat{a}^+ - 1) \varphi_n(z) = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}) \varphi_n(z)$$

sehingga

$$\hat{a} \hat{a}^+ \varphi_n(z) = (n + 1) \varphi_n(z). \quad (3.6.24)$$

Dari kedua persamaan (3.6.22) dan (3.6.24) jelaslah bahwa komutator,

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1. \quad (3.6.25)$$

Untuk menjelaskan karakteristiknya, masing-masing operator \hat{a}^+ dan \hat{a} dioperasikan pada fungsi eigen $\varphi_n(z)$, dan hasilnya adalah:

$$\begin{aligned} \hat{a}^+ \varphi_n &= (n+1)^{1/2} \varphi_{n+1} \\ \hat{a} \varphi_n &= n^{1/2} \varphi_{n-1} \end{aligned} \quad (3.6.26)$$

Kedua rumusan dalam persamaan (3.6.26) tidak menggambarkan persamaan harga eigen, sehingga operator-operator \hat{a}^+ dan \hat{a} bukan operator besaran fisis. Terlihat bahwa operator \hat{a}^+ menambah bilangan kuantum n (indeks fungsi) menjadi $n+1$, sedangkan operator \hat{a} mengurangi n menjadi $n-1$. Penambahan dan pengurangan bilangan kuantum disertai dengan penambahan dan pengurangan energi sebesar $\hbar\omega$. Jadi, $\hbar\omega$ dapat dipandang sebagai besaran yang dimiliki osilator; besaran ini disebut fonon (frekuensinya berkisar dalam daerah frekuensi bunyi). Dalam persamaan (3.6.13), n menyatakan jumlah fonon yang berada dalam fungsi keadaan φ_n . Sehubungan dengan itu bilangan kuantum n disebut bilangan okupasi dan operator $\hat{a}^+ \hat{a}$ disebut operatorbilangan. Operator \hat{a}^+ yang menambah n menjadi $n+1$ disebut operator kreasi (penciptaan fonon) dan \hat{a} yang mengurangi n menjadi $n-1$ disebut operator anihilasi (peniadaan fonon). Berdasarkan sifat-sifat operator \hat{a}^+ , fungsi keadaan yang mengandung n buah fonon, yakni φ_n , dapat diciptakan dengan mengoperasikan operator itu n kali terhadap fungsi keadaan dasar φ_0 :

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \varphi_0. \quad (3.6.27)$$

Dalam fisika zat padat, atom atau ion-ion dipandang sebagai osilator-osilator. Oleh sebab itu, pengungkapan sifat-sifat zat padat harus melibatkan konsep fonon seperti telah dikemukakan di atas.

Hingga di sini telah dibahas osilator harmonis sederhana. Jika simpangan agak besar maka osilasi menjadi tidak harmonis. Suatu cara untuk menangani osilasi tak-harmonis adalah dengan mengandaikan bentuk potensial seperti

$$\begin{aligned} V(x) &= hcD(1 - e^{-ax}) \\ a &= \sqrt{\frac{k}{2hcD}} \end{aligned} \quad (3.6.28)$$

yang disebut potensial Morse. D adalah dalamnya minimum kurva dan x adalah simpangan dari kedudukan setimbang. Dengan teknik yang agak rumit, persamaan Schrödinger dengan potensial di atas bisa diselesaikan secara analitik, dan hasilnya adalah

$$\begin{aligned} E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega x_e \\ x_e &= \frac{a^2 \hbar}{2m\omega}; \quad \omega = \sqrt{k/m} \end{aligned} \quad (3.6.29)$$

Besaran x_e disebut konstanta tak-harmonisan. Karena bentuk energi seperti itu, maka ada jumlah fonon maksimal n_{maks} yakni

$$n_{maks} = \frac{\hbar c D}{\hbar \omega / 2} - \frac{1}{2} \quad (3.6.30)$$

Osilator Morse merupakan aproksimasi bagi vibrasi molekuler. Untuk molekuler yang sebenarnya energi adalah

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega x_e + \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega y_e + \dots \quad (3.6.31)$$

Dalam hal ini ω , ωx_e , ωy_e , ... dinyatakan sebagai parameter-parameter empirik yang diperoleh dengan fitting persamaan (3.6.31) ke spektrum inframerah. Tetapi diketahui bahwa massa m dalam persamaan (3.6.29) harus dinyatakan sebagai massa efektif; misalnya untuk molekuler diatomik $1/m_{eff} = 1/m_1 + 1/m_2$.

Untuk kasus osilator terkopel, analisa kuantum harus menggunakan koordinat normal Q seperti diperlihatkan dalam Apendiks 5. Dalam koordinat normal, Hamiltonian dapat dituliskan seperti

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i ; \hat{H}_i = -\frac{1}{2} \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \quad (3.6.32)$$

Dalam persamaan di atas, massa-massa osilator tersimpan di dalam Q .

Karena Hamiltonian merupakan perjumlahan, maka fungsi gelombang merupakan produk dari fungsi-fungsi modulus

$$\Psi = \varphi_{v_1}(Q_1) \varphi_{v_2}(Q_2) \dots = \prod_i \varphi_{v_i}(Q_i) \quad (3.6.33)$$

Untuk setiap osilator, dalam koordinat normalnya berlaku persamaan Schrödinger

$$-\frac{1}{2} \hbar^2 \frac{\partial^2 \varphi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \varphi(Q_i) = E \varphi(Q_i) \quad (3.6.34)$$

Dan solusinya memberikan energi dan fungsi modulus ke- i

$$E_i = (v_i + 1) \hbar \omega_i ; v_i = 0, 1, 2, \dots$$

$$\varphi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i} H_{v_i}(\alpha_i Q_i) e^{-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2} \quad (3.6.35)$$

Untuk keadaan dasar, seluruh $v_i = 0$, sehingga akan diperoleh energi total dan fungsi gelombangnya

$$E_0 = \sum_i E_{0i} = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i$$

$$\Psi_0 = N \prod_{v_i} e^{-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2} = N e^{-\bar{Q}^2 / 2} ; \bar{Q} = \sum_i \alpha_i^2 Q_i^2 \quad (3.6.36)$$

Masalah vibrasi banyak ditemukan dalam spektroskopi inframerah.

3.7 Partikel Bebas

Sebuah partikel yang tidak memiliki potensial disebut partikel bebas. Persamaan Schrödinger untuk partikel ini adalah

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi = 0 \quad (3.7.1)$$

atau

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + k^2 \varphi = 0; \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.7.2)$$

Solusi persamaan tersebut adalah

$$\phi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.7.3)$$

Karena tidak mengalami potensial, maka fungsi gelombang tersebut tidak mempunyai syarat batas. Jadi, partikel bisa memiliki sembarang energi positif. Fungsi gelombang lengkap adalah $\Psi(x, t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$ atau

$$\Psi(x, t) = Ae^{ik\left(x - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} + Be^{-ik\left(x + \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} \quad (3.7.4)$$

Suku pertama merupakan gelombang yang menjalar ke kanan dan suku kedua gelombang yang menjalar ke kiri, dengan energi yang sama. Karena keduanya hanya dibedakan oleh tanda di depan k, maka berlaku

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} \quad (3.7.5)$$

dengan

$$k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \begin{cases} k > 0 \rightarrow \text{menjalar ke kanan} \\ k < 0 \rightarrow \text{menjalar ke kiri} \end{cases} \quad (3.7.6)$$

Laju penjaran gelombang adalah

$$v_{kuantum} = \frac{\hbar|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}} \quad (3.7.7)$$

Di lain pihak, laju klasik suatu partikel bebas dengan energi $E = \frac{1}{2}mv^2$ adalah

$$v_{klasik} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_{kuantum} \quad (3.7.8)$$

Jadi, laju partikel bebas secara kuantum sama dengan setengah laju klasiknya. Fungsi gelombang dalam persamaan (3.7.5) tak dapat dinormalisasi,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \Psi_k dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty \quad (3.7.9)$$

Ini tidak mempunyai arti fisis, kita hanya bisa katakan bahwa partikel bebas tidak bisa dalam suatu keadaan stasioner.

Fungsi gelombang partikel bebas, $\Psi(x,t)$ dapat diungkapkan sebagai kombinasi linier dalam bentuk integral dalam k ,

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{i\left(kx - \frac{k^2 \hbar t}{2m}\right)} dk \quad (3.7.10)$$

Fungsi ini dapat dinormalisasi, tetapi dalam daerah k atau daerah energi dan laju. Inilah yang disebut paket gelombang. Untuk itu ambillah $t=0$, sehingga

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{ikx} dk \quad (3.7.11)$$

Transformasi Fourier dari fungsi $f(x) \leftrightarrow F(k)$ seperti

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \Leftrightarrow F(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

memiliki persyaratan untuk fungsi-fungsi yaitu, integral-integral di atas harus ada, misalnya

$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx$ terbatas (*finite*). Hal ini menjamin persyaratan fisis yang diperlukan, yaitu $\Psi(x,0)$ itu ternormalisasi. Jadi,

$$\phi(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,0) e^{-ikx} dx \quad (3.7.12)$$

Dengan demikian maka, jika $\Psi(x,0)$ diketahui maka $\phi(k)$ dapat ditentukan dan selanjutnya substitusi ke persamaan (3.7.10) akan menghasilkan $\Psi(x,t)$.

Contoh 3.1:

Misalkan fungsi gelombang awal partikelbebas adalah

$$\Psi(x,0) = A \exp(-ax^2)$$

di mana A dan a adalah konstanta dengan a ril positif. Normalisasi fungsi itu adalah

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,0)|^2 dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = 1$$

$$A^2 \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1 \rightarrow A = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4}$$

Maka

$$\Psi(x,0) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} e^{-ax^2}$$

Selanjutnya

$$\phi(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,0) e^{-ikx} dx$$

$$\phi(k) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2 - ikx} dx$$

Misalkan $z = \sqrt{a}(x + ik/2a)$ sehingga $(ax^2 + ikx) = z^2 + (k^2/4a)$, dan

$$\phi(k) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2 - k^2/4a} dz = \frac{1}{2^{3/4} \pi^{3/4} a^{1/4}} e^{-k^2/4a}$$

Selanjutnya

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{i\left(kx - \frac{k^2 \hbar t}{2m}\right)} dk$$

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{2^{7/4} \pi^{7/4} a^{1/4}} I$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{1}{4a} + \frac{i\hbar t}{2m}\right)k^2 + ikx\right] dk$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha k^2 - \beta k) dk;$$

di mana $\alpha = \frac{1}{4a} + \frac{i\hbar t}{2m}$; $\beta = -ix$; misalkan $\kappa = \sqrt{\alpha}(k + \beta/2\alpha)$

$$I = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\kappa^2 + \beta^2/4\alpha} d\kappa = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} e^{\beta^2/4\alpha} = \frac{\sqrt{4a\pi}}{\sqrt{1 + 2i\hbar at/m}} e^{-ax^2/(1+2i\hbar at/m)}$$

$$\Psi(x,t) = \frac{a^{1/4}}{2^{3/4} \pi^{5/4}} \frac{e^{-ax^2/(1+2i\hbar at/m)}}{\sqrt{1 + 2i\hbar at/m}}$$

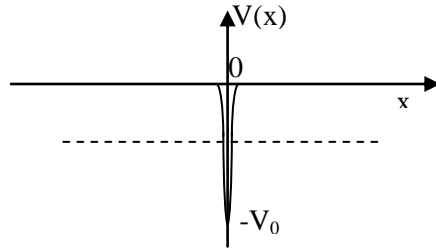
3.8 Potensial Fungsi-Delta

Tinjaulah potensial berbentuk fungsi-delta seperti dalam Gb.3.17.

$$V(x) = -V_0 \delta(x) \quad (3.8.1)$$

di mana V_0 adalah konstanta. Potensial seperti di atas menyebabkan keadaan partikel terikat jika energi $E < 0$, dan terhambur jika $E > 0$. Andakanlah $E < 0$. Persamaan Schrödinger untuk partikel yang mengalami potensial ini adalah

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi = 0 \quad (3.8.2)$$



Gb. 3.17 Potensial fungsi-delta di $x=0$.

Di daerah $x < 0$, $V(x)=0$, sehingga

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} - \kappa^2 \varphi = 0; \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (3.8.3)$$

Karena $E < 0$ maka κ adalah positif riil. Solusi persamaan (3.8.3) adalah

$$\varphi(x) = Be^{\kappa x}; \quad x < 0 \quad (3.8.4)$$

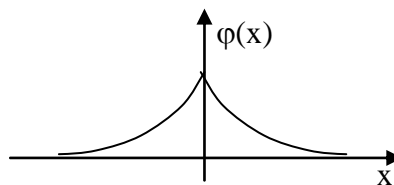
Di daerah $x > 0$, $V(x)=0$, solusi adalah

$$\varphi(x) = Fe^{-\kappa x}; \quad x > 0 \quad (3.8.5)$$

Di $x=0$, kedua fungsi dalam persamaan (3.8.4) dan (3.8.5) harus kontinu, maka $F=B$ sehingga keduanya dapat dituliskan

$$\varphi(x) = \begin{cases} Be^{\kappa x}; & x < 0 \\ Be^{-\kappa x}; & x > 0 \end{cases} \quad (3.8.6)$$

dan digambarkan seperti Gb.3.18.



Gb.3.18 Fungsi keadaan terikat dari partikel dengan potensial fungsi- δ .

Untuk memperlihatkan pengaruh dari potensial fungsi-delta, dilakukan integral terhadap persamaan Schrödinger dengan batas $-\varepsilon$ sampai ε dengan limit $\varepsilon \rightarrow 0$.

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx - \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\varphi(x)dx = -E \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \varphi(x)dx$$

Integral pertama adalah $d\psi/dx$, sedangkan yang terakhir adalah nol. Jadi, dengan menerapkan limit $\varepsilon \rightarrow 0$, diperoleh

$$\Delta\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = \frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} V(x)\varphi(x)dx$$

Dengan $V(x) = -V_0\delta(x)$ dalam persamaan (3.8.1) dan menggunakan sifat integral dalam persamaan (2.4.19)

$$-V_0 \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(x)\varphi(x)dx = -V_0\varphi(0)$$

sehingga

$$\Delta\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \varphi(0) \quad (3.8.7)$$

Dari persamaan (3.8.6), turunan fungsi di $x=0$ adalah

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dx} &= -B\kappa e^{-\kappa x} \text{ untuk } x > 0 \rightarrow \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_+ = -B\kappa \\ \frac{d\varphi}{dx} &= B\kappa e^{\kappa x} \text{ untuk } x < 0 \rightarrow \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_- = B\kappa \end{aligned}$$

Jadi, dari persamaan (3.8.7) di mana $\psi(0)=B$ diperoleh $2B\kappa = (2mV_0 / \hbar^2)B$ sehingga

$$\kappa = \frac{mV_0}{\hbar^2} \quad (3.8.8)$$

Dari persamaan (3.8.3), energi adalah

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -\frac{mV_0^2}{2\hbar^2} \quad (3.8.9)$$

Fungsi gelombang dapat dinormalisasi sebagai berikut

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 2|B|^2 \int_0^{\infty} e^{-2\kappa x} dx = \frac{|B|^2}{\kappa} = 1$$

sehingga $B = \sqrt{\kappa} = \frac{\sqrt{mV_0}}{\hbar}$. Dengan demikian maka fungsi gelombang berikut energinya adalah

$$\varphi(x) = \frac{\sqrt{mV_0}}{\hbar} e^{-mV_0|x|/\hbar^2}; \quad E = -\frac{mV_0^2}{2\hbar^2} \quad (3.8.10)$$

3.9 Simetri dan Paritas Fungsi Gelombang

Jika potensial mempunyai pusat simetri, misalnya potensial pada osilator harmonis, maka partikel memiliki keadaan dinamis yang sama pada posisi-posisi yang simetris dan peluang menemukan partikel pada posisi-posisi yang simetris itu adalah sama. Jika a dan a' dua posisi yang simetris, maka

$$|\varphi(a)|^2 = |\varphi(a')|^2 \quad (3.9.1)$$

atau, jika fungsi gelombang itu ril,

$$\varphi(a) = \pm\varphi(a') \quad (3.9.2)$$

Oleh sebab itu, fungsi gelombang pada titik-titik yang simetris besarnya sama, tetapi bisa berbeda tanda. Jika $\varphi(a) = +\varphi(a')$ dikatakan fungsi tersebut memiliki paritas genap, dan jika $\varphi(a) = -\varphi(a')$ fungsi memiliki paritas ganjil. Untuk soal-soal yang mempunyai suatu pusat simetri, keadaan-keadaan stasioner digambarkan oleh fungsi-fungsi yang memiliki paritas yang baik, yakni genap atau ganjil.

Dalam sumur potensial tak hingga Gb.3.5 titik $x=0$ adalah pusat simetri; fungsi-fungsi keadaan mestilah genap atau ganjil relatif terhadap $x=0$. Hal ini terlihat pada Gb.3.6, di mana keadaan dengan $n=1, 3, 5, \dots$ mempunyai paritas genap dan $n=2, 4, 6, \dots$ mempunyai paritas ganjil. Dalam gambar yang sama terlihat juga bahwa distribusi peluang simetris terhadap $x=0$. Hal yang sama terlihat jelas pada sumur potensial terhingga (lihat Gb.3.10), dan osilator harmonis sederhana (lihat Gb.3.16). Tetapi potensial seperti dalam Gb.3.12 tidak memperlihatkan suatu titik simetri, sehingga fungsi-fungsi keadaannya tidak genap maupun ganjil (lihat Gb.3.14). Fungsi-fungsi seperti φ_1 pada Gb.3.6, Gb.3.12 dan φ_0 pada Gb.3.16 adalah keadaan-keadaan dasar dari sistem bersangkutan. Terlihat bahwa fungsi keadaan dasar mempunyai tanda yang sama (tidak memotong sumbu- x), sementara fungsi-fungsi yang lebih tinggi (terekstasi) memotong sumbu- x (berubah tanda) sekali, dua kali, dan seterusnya. Oleh sebab itu kita bisa katakan, semakin banyak titik potong fungsi itu dengan sumbu- x semakin besar energinya. Oleh sebab itu, fungsi gelombang pada titik-titik yang simetris besarnya sama, tetapi bisa berbeda tanda. Jika $\varphi(a) = +\varphi(a')$ dikatakan fungsi tersebut memiliki paritas genap, dan jika $\varphi(a) = -\varphi(a')$ fungsi memiliki paritas ganjil. Untuk soal-soal yang mempunyai suatu pusat simetri, keadaan-keadaan stasioner digambarkan oleh fungsi-fungsi yang memiliki paritas yang baik, yakni genap atau ganjil.

3.10 Transisi dan Aturan Seleksi

Suatu medan listrik yang berosilasi (misalnya bagian listrik dari gelombang elektromagnet), $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$, jika berinteraksi dengan elektron, akan menggeser posisi elektron dari posisi stasionernya. Pergeseran itu akan menimbulkan suatu momen dipol $\vec{\mu} = e\vec{r}$. Selanjutnya, dipol itu berinteraksi dengan medan dan menimbulkan Hamiltonian

$$\hat{H}_D = \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}} = e\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{r} \cos \omega t. \quad (3.10.1)$$

Interaksi itu memungkinkan elektron bertransisi (berpindah keadaan) dari keadaan awal φ_i ke keadaan akhir φ_f . Probabilitas transisi diungkapkan sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
P_{if} &\propto \left| e \int \varphi_i^*(r) [\vec{\mathcal{E}}_o \cdot \vec{r}] \varphi_f(r) dv \right|^2 \\
&\propto \left| e \int \varphi_i^*(r) [\mathcal{E}_{ox} \cdot x + \mathcal{E}_{oy} \cdot y + \mathcal{E}_{oz} \cdot z] \varphi_f(r) dv \right|^2 \\
&\propto \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{o\alpha}^2 |M_{if}^{(\alpha)}|^2; \quad \alpha = x, y, z
\end{aligned} \tag{3.10.2}$$

di mana

$$M_{if}^{(x)} = e \int \varphi_i^*(r) x \varphi_f(r) dv \tag{3.10.3}$$

disebut komponen-x dari momen transisi. Transisi dari suatu keadaan ψ_i ke keadaan ψ_f disebut terlarang (forbidden) jika $M_{if}=0$; sebaliknya transisi diperbolehkan (allowed) jika $M_{if} \neq 0$. Bergantung pada sistemnya, ada aturan untuk transisi yang diperbolehkan; inilah yang disebut aturan seleksi. Misalnya, pada sistem dengan sumur potensial tak hingga berlaku $M_{if} \neq 0$ jika $|i \pm f| =$ suatu bilangan ganjil. Sedangkan pada osilator harmonis sederhana $M_{if} \neq 0$ jika $|i - f| = 1$.

Soal-soal

- 3.1 Andaikan energi partikel, E , lebih besar daripada potensial V_0 dalam kasus potensial penghalang terhingga (perhatikan persamaan (3.1.3)). Tunjukkan bahwa bertentangan dengan pandangan klasik, dalam hal ini terjadi pantulan.
- 3.2 Dalam paragraph 3.2 telah dibahas potensial tangga persegi. Telitilah masalah dimana energi partikel, E , lebih besar daripada V_0 .
- 3.3 Fungsi-fungsi gelombang partikel dalam sumur potensial tak hingga dimensi-1 adalah:

$$\varphi_n(x) = C \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right); n = 1, 3, 5, \dots \text{ dan}$$

$$\varphi_n(x) = D \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right); n = 2, 4, 6, \dots$$

Hitunglah faktor normalisasi C dan D dengan batasan $-a \leq x \leq a$. Selanjutnya buktikanlah bahwa fungsi-fungsi tersebut membentuk set ortonormal.

- 3.4 Dengan fungsi-fungsi seperti dalam persamaan (3.3.7 dan 3.3.8), hitunglah harga rata-rata posisi, x_{av} dan momentum p_{av} pada masing-masing keadaan φ_1 dan φ_2 .
- 3.5 Sama halnya dengan soal nomor 4, hitunglah harga rata-rata energi kinetik pada kedua keadaan tersebut.
- 3.6 Sama halnya dengan soal nomor 4, hitunglah nilai rata-rata $(x^2)_{av}$. Selanjutnya dengan x_{av} dalam soal 4, hitunglah: $\Delta x = [(x^2)_{av} - (x_{av})^2]^{1/2}$.
- 3.7 Dalam sistem dengan sumur potensial tak hingga, dalam hal transisi dari keadaan ψ_i yang lebih tinggi ke keadaan ψ_f yang lebih rendah, tunjukkan bahwa semakin besar lebar potensial (a) semakin besar pula panjang gelombang foton (λ_{if}) yang teremis. Sebaliknya, semakin besar beda bilangan kuantum ($i-f$) semakin kecil panjang gelombang tersebut.
- 3.8 Dalam sumur potensial tak hingga, buktikan bahwa momen transisi

$$M_{mn}^{(x)} = e \int \varphi_m^* x \varphi_n dx$$

tidak sama dengan nol jika $|m \pm n|$ sama dengan suatu bilangan ganjil.

- 3.9 Buktikanlah bahwa tingkat-tingkat energi dan fungsi-fungsi gelombang bersangkutan untuk suatu elektron di dalam suatu potensial kubus bersisi a adalah:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = A \sin(\pi n_x x / a) \sin(\pi n_y y / a) \sin(\pi n_z z / a)$$

Tunjukkan bahwa ψ_{211} , ψ_{121} , ψ_{112} adalah fungsi-fungsi yang berbeda tapi dengan energi yang sama $E = 3\pi^2 \hbar^2 / ma^2$. Jadi energi itu berdegenerasi-3.

3.10 Jika dalam persamaan (3.3.15) a cukup besar, maka dua tingkat energi berdekatan menjadi sangat dekat, sehingga secara praktis membentuk spektrum kontinu. Buktikanlah bahwa pada energi E , jumlah keadaan per selang energi adalah:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi a^3 (2m_e^3)^{1/2}}{\hbar^3} E^{1/2}$$

3.11 Buktikanlah bahwa faktor normalisasi bagi $\psi_n(z)$ dari osilator harmonis adalah:

$$N_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \pi^{1/2}}}.$$

3.12 Pada osilator harmonis, buktikan bahwa jika dilakukan transformasi dari z ke x , maka diperoleh $\psi_n(x)$ dengan faktor normalisasi:

$$N_n = \left(\frac{a}{2^n n! \pi^{1/2}} \right)^{1/2}, a = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$

3.13 Hitunglah harga rata-rata x_{av} , p_{av} , dan $(x^2)_{av}$.

3.14 Dengan menggunakan sifat polinom Hermite, hitung dan susunlah matriks \hat{x} dan matriks \hat{x}^2 .

3.15 Dalam osilator harmonis, buktikanlah bahwa transisi dipole listrik berikut

$$M_{mn} = e \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* x \psi_n dx; m \neq n$$

tidak sama dengan nol hanya jika $|m-n| = 1$.

3.16 Buktikan: $z\psi_n = \sqrt{\frac{1}{2}(n+1)}\psi_{n+1} + \sqrt{\frac{1}{2}n}\psi_{n-1}$.

3.17 Buktikanlah persamaan (3.6.22-25).

BAB 4 ELEKTRON DALAM MEDAN MAGNET

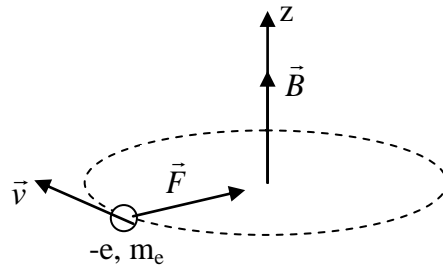
Masalah yang dibahas dalam bab ini adalah bagaimana medan magnet bisa masuk ke dalam Hamiltonian suatu partikel bermuatan. Mula-mula dibahas Hamiltonian secara klasik, lalu mengubahnya menjadi operator yang sama bentuknya dengan operator Hamiltonian dari osilator harmonik satu-dimensi. Dari sini akan diperoleh nilai eigen energi dengan cara yang telah dikemukakan sebelumnya.

4.1 Hamiltonian Klassik

Tinjau sebuah elektron dengan muatan $-e$ bergerak dengan kecepatan \vec{v} di dalam medan magnet \vec{B} . Gaya yang dialami elektron, disebut gaya Lorentz, adalah

$$\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad (4.1.1)$$

Seperti diperlihatkan dalam Gb.4.1, karena gaya tegak lurus terhadap medan magnet, maka medan magnet tak dapat mengubah komponen kecepatan elektron dalam arah medan magnet. Laju elektron selalu konstan karena medan magnet tidak melakukan usaha, sehingga kecepatan selalu tegak lurus terhadap gaya.



Gb. 4.1 Gerakan elektron dalam medan magnet.

Dengan gaya pada elektron seperti persamaan (4.1), maka menurut Newton berlaku

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad (4.1.2)$$

Misalkanlah medan magnet sejajar sumbu-z, maka dari persamaan (4.2) jelas bahwa

$$m \frac{dv_x}{dt} = -eBv_y; \quad m \frac{dv_y}{dt} = eBv_x; \quad m \frac{dv_z}{dt} = 0 \quad (4.1.3)$$

Jadi komponen kecepatan v_z konstan, demikian juga $v_x^2 + v_y^2$ tidak bergantung waktu. Gabungan dua persamaan pertama dari persamaan (4.3) memberikan

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} + \omega_c^2 v_x = 0; \quad \omega_c = \frac{e}{m} B \quad (4.1.4)$$

Frekuensi ω_c disebut frekuensi siklotron. Solusi persamaan (4.4) adalah

$$v_x = v_0 \cos \omega_c t \quad (4.1.5)$$

Dengan cara yang sama akan diperoleh juga

$$v_y = v_0 \cos \omega_c t \quad (4.1.6)$$

Berdasarkan persamaan (4.1,1) Lagrangian dari elektron adalah

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 - e \vec{A} \cdot \dot{\vec{r}} \quad (4.1.7)$$

di mana \vec{A} adalah vektor potensial sesuai dengan

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (4.1.8)$$

Hubungan antara medan magnet \vec{B} dan vektor potensial \vec{A} tidaklah unik. Jika medan magnet ditetapkan pada sumbu-z, maka ada dua vektor potensial yang memenuhi hubungan dalam persamaan (4.7), yaitu

$$A_y = Bx; \quad A_x = A_z = 0; \quad (4.1.9)$$

$$A_x = -\frac{1}{2} By; \quad A_y = \frac{1}{2} Bx; \quad A_z = 0 \quad (4.1.10)$$

Persamaan (4.1.9) disebut gauge Landau, dan persamaan (4.1.10) disebut gauge simetrik.

Momentum yang digeneralisasi adalah $\vec{p} = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{\vec{r}}$; dengan persamaan (4.1.7) diperoleh

$$\vec{p} = m \dot{\vec{r}} - e \vec{A} \quad (4.1.11)$$

Turunan momentum itu terhadap waktu, $\dot{\vec{p}} = \partial \mathcal{L} / \partial \vec{r}$; dengan persamaan (4.1.7) diperoleh

$$\dot{\vec{p}} = -e \nabla (\vec{A} \cdot \dot{\vec{r}}) = -e \dot{\vec{r}} \times (\nabla \times \vec{A}) - e (\dot{\vec{r}} \cdot \nabla) \vec{A} \quad (4.1.12)$$

Medan magnet \vec{B} tidak bergantung waktu, menyebabkan \vec{A} tak bergantung secara eksplisit terhadap waktu. Jadi

$$\dot{\vec{A}} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + (\dot{\vec{r}} \cdot \nabla) \vec{A} = (\dot{\vec{r}} \cdot \nabla) \vec{A} \quad (4.1.13)$$

Jadi, dari persamaan-persamaan (4.1.11) (4.1.12) dan (4.1.13)

$$\begin{aligned}
m\vec{r} &= \vec{p} + e\vec{A} = -e\vec{r} \times (\nabla \times \vec{A}) - e(\vec{r} \cdot \nabla)\vec{A} + e(\vec{r} \cdot \nabla)\vec{A} \\
&= -e\vec{r} \times (\nabla \times \vec{A}) \\
&= -e\vec{v} \times \vec{B}
\end{aligned} \tag{4.1.14}$$

Ini sesuai dengan persamaan (4.1.1), sehingga Lagrangian dalam persamaan (4.1.7) betul adanya.

Hamiltonian secara klasik adalah $H = \vec{p} \cdot \vec{r} - \mathcal{L}$. Dengan menggunakan persamaan (4.1.7) dan $m\vec{r} = \vec{p} + e\vec{A}$ dari persamaan (4.1.11) diperoleh Hamiltonian elektron dalam medan magnet seperti

$$\bar{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 \tag{4.1.15}$$

Persamaan inilah yang menjadi titik tolak untuk menjelaskan gerakan elektron dalam medan magnet homogen secara kuantum.

4.2 Hamiltonian dan Nilai Eigennya

Jika elektron bergerak bebas di dalam medan magnet, maka energinya hanyalah berbentuk kinetik saja. Jadi, Hamiltonian sebagai operator adalah

$$\bar{H} = \frac{1}{2} m \vec{r}^2 = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 \tag{4.2.1}$$

Dengan persamaan di atas, dapat dituliskan $m\vec{r} = \vec{p} + e\vec{A}$, sehingga jika komponen-komponennya dituliskan dalam bentuk operator diperoleh

$$\hat{v}_x = -\frac{i\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{v}_y = -\frac{i\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{eB}{m} x; \quad \hat{v}_z = -\frac{i\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial z} \tag{4.2.2}$$

Persamaan di atas telah menggunakan ungkapan $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ dan untuk kasus ini diterapkan gauge Landau dalam persamaan (4.1.9) $A_y = Bx$. dimana B pada sumbu-z.

Terlihat pada persamaan (4.2.2) bahwa hubungan komutasi antara \hat{v}_x dan \hat{v}_y adalah

$$[\hat{v}_x, \hat{v}_y] = -i\hbar \frac{eB}{m^2} = -i \frac{\hbar\omega_c}{m} \tag{4.2.3}$$

di mana telah digunakan sifat komutator antara momentum, $[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0$, $[\hat{p}_x, \hat{x}] = -i\hbar$ dalam Bab 2.5, dan ω_c dalam persamaan (4.1.4).

Analogi dengan osilator harmonik, dapat definisikan

$$\hat{v}_+ = \hat{v}_x + i\hat{v}_y; \quad \hat{v}_- = \hat{v}_x - i\hat{v}_y \tag{4.2.4}$$

Kedua operator itu memenuhi hubungan komutasi yang mirip dengan operator kresi dan anihilasi dalam osilator harmonik, yakni

$$[\hat{v}_-, \hat{v}_+] = 2 \frac{\hbar \omega_c}{m} \quad (4.2.5)$$

Kini, dengan menggunakan persamaan (4.2.3)-(4.2.5) Hamiltonian dalam (4.2.1) dapat dituliskan sebagai berikut,

$$\hat{H} = \frac{1}{2} m \hat{v}_z^2 + \frac{1}{2} m \hat{v}_+ \hat{v}_- + \frac{1}{2} \hbar \omega_c \quad (4.2.6)$$

Selanjutnya, dengan didefinisikan operator bilangan \hat{N}

$$\hat{N} = \frac{m}{2\hbar\omega_c} \hat{v}_+ \hat{v}_- \quad (4.2.7)$$

maka Hamiltonian dalam persamaan (4.2.6) berubah menjadi

$$\hat{H} = \frac{1}{2} m \hat{v}_z^2 + \hbar \omega_c \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.2.8)$$

Jelas terlihat, suku pertama menggambarkan gerakan elektron searah medan magnet (sumbu-z), sedangkan suku kedua menampilkan sifat yang sama dengan osilator harmonis.

4.3 Degenerasi

Dari Hamiltonian dalam persamaan (4.2.8) jelas bahwa fungsi gelombang yang tepat adalah ψ_{n,k_z} , sehingga berlaku $\hat{H}\psi_{n,k_z} = E_{n,k_z}\psi_{n,k_z}$ dengan syarat batas periodik yang digunakan dalam arah-z. Energi eigennya adalah

$$E_{z,k_z} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (4.3.1)$$

Seperti dalam osilator harmonis, bilangan kuantum n bisa mengambil harga $0, 1, 2, \dots$, sedangkan k_z memenuhi syarat batas periodic $k_z L = 2\pi p$, di mana p bilangan bulat. Dari bentuk energi seperti di atas, bisa terjadi keadaan berdegenerasi, yakni adanya beberapa fungsi yang bebas linier dengan n yang sama.

Alternatif lain untuk menurunkan energi dalam persamaan (4.3.1) adalah menggunakan persamaan Schrödinger. Untuk itu gunakan Hamiltonian dalam persamaan (4.2.1) dengan fungsi gelombang

$$\psi_{n,k_y,k_z}(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} \phi(x) \quad (4.3.2)$$

Dari

$$\hat{H}\psi_{n,k_y,k_z} = E\psi_{n,k_y,k_z}$$

maka

$$\frac{1}{2m} \left[\hat{p}_x^2 + (\hat{p}_y + eBx)^2 + \hat{p}_z^2 \right] \psi_{n,k_y,k_z} = E\psi_{n,k_y,k_z} \quad (4.3.2)$$

Mengingat

$$\hat{p}_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}, \quad \alpha = x, y, z$$

maka

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} (\hbar k_y + eBx)^2 \varphi + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \varphi = E\varphi \quad (4.3.3)$$

Terlepas dari kehadiran $\hbar^2 k_z^2 / 2m$, persamaan ini mempunyai bentuk yang sama dengan persamaan Schrödinger untuk osilator harmonik, dengan potensial $(\hbar k_y + eBx)$ mempunyai harga minimum sama dengan 0 di

$$x_0 = -\frac{\hbar k_y}{eB} \quad (4.3.4)$$

Terlihat pula dari persamaan (4.3.3) di atas ada kemiripan dengan osilator harmonis dengan konstanta gaya $(eB)^2/m$, dan nilai eigen energinya adalah persamaan (4.3.1). Dengan persamaan (4.3.4) maka interval Δk_y adalah

$$\Delta k_y = \frac{eBL}{\hbar} \quad (4.3.5)$$

Tingkat degenerasi atau jumlah keadaan yang bebas linier dalam interval Δk_y jika harga x_0 dibatasi di dalam daerah $0 < x_0 < L$ adalah $L\Delta k_y / 2\pi$, atau

$$N = \frac{eBL^2}{2\pi\hbar} \quad (4.3.6)$$

Jika dinyatakan $2\pi\hbar/e$ sebagai fluks kuantum, maka tingkat degenerasi N merupakan jumlah fluks kuantum yang terkait dengan fluks BL^2 dari medan magnet lewat volume $V=L^3$ yang ditinjau.

Sekarang akan ditinjau persamaan Schrödinger bagi suatu elektron dalam medan magnet homogen yang ungkapan vektor potensialnya menggunakan gauge simetrik seperti diperlihatkan dalam persamaan (4.1.10): $A_x = -\frac{1}{2}By$; $A_y = \frac{1}{2}Bx$; $A_z = 0$. Dari bentuk potensial ini, persamaan Schrödinger sebaiknya diungkapkan dalam koordinat silinder:

$$x = r \cos \phi; \quad y = r \sin \phi \quad (4.3.7)$$

$$\text{tg } \phi = \frac{y}{x}; \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

Operator-operator momentum dalam koordinat silinder (lihat Apendiks 4) memenuhi

$$\begin{aligned}
\hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} = -i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}
\end{aligned} \tag{4.3.8}$$

sedangkan operator Laplace dalam kordinat silinder adalah

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{4.3.9}$$

Berdasarkan variable-variabel dalam koordinat silinder di atas, maka fungsi gelombang dapat dinyatakan sebagai

$$\psi = e^{i(k_z z + n)\phi} \varphi(r) \tag{4.3.10}$$

di mana n adalah bilangan bulat. Dengan menggunakan Hamiltonian seperti dalam persamaan (4.2.1):

$$\hat{H} = \frac{1}{2} m \vec{r}^2 = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2$$

dilakukan uraian berikut,

$$\begin{aligned}
(\vec{p} + e\vec{A})^2 &= p^2 + 2e\vec{p} \cdot \vec{A} + e^2 A^2 \\
&= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + 2e(p_x A_x + p_y A_y + p_z A_z) + e^2 (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)
\end{aligned}$$

sehingga di dalam koordinat Cartesian diperoleh

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi - \frac{eB}{2m} (\hat{p}_x y - \hat{p}_y x) \psi + \frac{e^2 B^2}{8m} (y^2 + x^2) \psi \tag{4.3.11}$$

Transformasi ke koordinat silinder, persamaan (4.3.11) menjadi

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi \\
&+ \frac{i\hbar e B}{2m} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) (r \sin \phi) \psi - \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) (r \cos \phi) \psi \\
&+ \frac{e^2 B^2}{8m} r^2 \psi
\end{aligned}$$

Jadi, dengan menggunakan fungsi gelombang dalam persamaan (4.3.10) diperoleh persamaan Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} + \frac{d^2\varphi}{dr^2} - \frac{n^2}{r^2} \varphi \right) + \frac{en\hbar}{2m} B\varphi + \frac{e^2 B^2}{8m} r^2 \varphi = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \varphi \quad (4.3.12)$$

Untuk menyederhanakan persamaan di atas, andaikan

$$\rho = r \sqrt{\frac{eB}{\hbar}}; \quad \varepsilon = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (4.3.13)$$

dan

$$\varphi(r) = \frac{\chi(\rho)}{\sqrt{\rho}} \quad (4.3.14)$$

Maka persamaan (4.3.12) menjadi

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \frac{1}{2} \left[n + \frac{1}{4} \rho^2 + \left(n^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{1}{\rho^2} \right] \chi = \varepsilon \chi \quad (4.3.15)$$

Terlihat bahwa jika $n < 0$ dan $|n| \gg 1$ maka potensial efektif $n + \frac{1}{4} \rho^2 + \left(n^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{1}{\rho^2}$ mempunyai harga minimum sama dengan 0 di

$$\rho_0 = \sqrt{2|n|} \quad (4.3.16)$$

Pada keadaan potensial minimum itu, energi elektron adalah $\frac{1}{2} \hbar \omega_c$. Jika elektron dipandang bergerak dalam silinder berjari-jari R , maka tingkat degenerasi ditentukan dengan syarat $\rho_0 < R$. Karena harga maksimum dari $|m|$ menyatakan banyaknya keadaan berenergi $\frac{1}{2} \hbar \omega_c$, maka tingkat degenerasi adalah $N = \max |m| = \max, \rho_0^2 / 2 = \frac{R^2 eB}{2}$; lihat persamaan (4.3.13). Jadi tingkat degenerasi

$$N = \frac{eBR^2}{2\hbar} \quad (4.3.17)$$

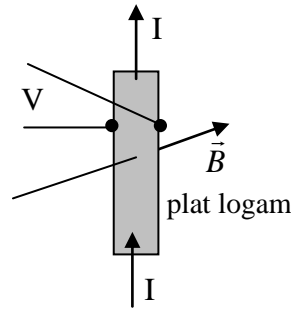
Hasil ini sesuai dengan persamaan (4.3.6).

4.4 Efek Hall

Sesungguhnya, elektron yang bergerak dapat dipandang sebagai arus listrik dalam arah berlawanan. Jika plat logam berarus listrik ditempatkan di dalam medan magnet tegak lurus terhadap arus listrik, teramat suatu beda potensial antara pinggir-pinggir kawat tegak lurus terhadap arah arus dan medan magnet; lihat Gb. 4.2.. Rupanya, di dalam plat itu ditimbulkan medan listrik yang tidak searah dengan rapat arus. Jika medan magnet cukup kuat, medan listrik bisa tegak lurus terhadap arah arus. Fenomena ini diamati pertama kali oleh Hall pada 1880, dan ini disebut efek Hall.

Penjelasan dari fenomena efek Hall adalah sebagai berikut: Ketika arus melalui plat logam di dalam medan magnet yang tegak lurus pada arah arus listrik, medan magnet membelokkan elektron-elektron ke arah yang tegak lurus medan dan kecepatan elektron-elektron itu sendiri.

Karena kecepatan elektron v_d ada di sepanjang plat, komponen medan listrik haruslah tegak lurus arus listrik.



Gb. 4.2 Efek Hall, I: arus, B: medan magnet, V beda potensial.

Komponen medan listrik yang tegak lurus arus listrik disebut medan Hall, E_H . Gaya oleh medan ini pada elektron berlawanan dengan gaya Lorentz; dalam keadaan setimbang

$$ev_d B - eE_H = 0 \quad (4.4.1)$$

Jadi, medan Hall sebanding dengan kecepatan dan medan magnet. Rapat arus \vec{J} dan kecepatan \vec{v}_d punya hubungan seperti

$$\vec{J} = -ne\vec{v}_d \quad (4.4.2)$$

di mana n menyatakan kerapatan elektron. Dengan menyatakan

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (4.4.3)$$

sebagai konstanta Hall, maka persamaan (4.4.1) menjadi

$$E_H = R_H JB \quad (4.4.4)$$

Dalam system electron dua-dimensi yang bergerak tegak lurus medan magnet homogen, energi untuk elektron tunggal mengikuti persamaan (4.3.1) tanpa suku kedua karena nilai k_z sangat kecil

$$E_{z,k_z} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c \quad (4.4.5)$$

Menurut Pauli, setiap tingkat energi dengan bilangan kuantum n bisa ditempati sejumlah elektron yang banyaknya sama dengan tingkat degenerasi N dalam persamaan (4.3.6)

$$N = \frac{eBL^2}{2\pi\hbar}$$

Jika n_0 menyatakan jumlah tingkat energi yang sepenuhnya ditempati elektron-elektron, sedangkan lainnya kosong, maka jumlah elektron-elektron per satuan luas adalah

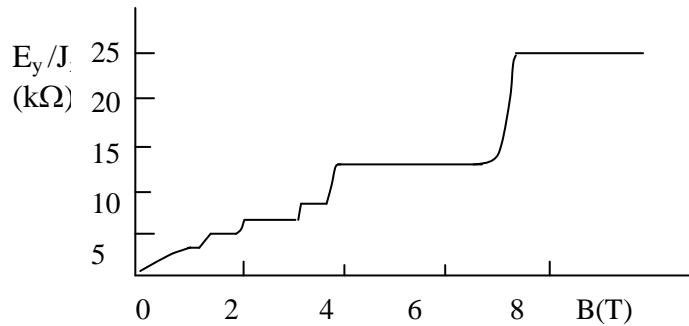
$$n = n_0 \frac{N}{L^2} = n_0 \frac{eB}{\hbar} \quad (4.4.6)$$

Praktisnya tingkat degenerasi N sekitar 10^8 .

Dengan rumusan jumlah elektron per satuan luas, n , dan jumlah tingkat energi yang sepenuhnya ditempati elektron, n_0 , maka rumusan (4.4.1) dan (4.4.2) bisa dipakai untuk menentukan hubungan antara arus listrik per satuan panjang, J_x , dan komponen tegak lurus medan listrik E_y

$$J_x = -ne \frac{E_y}{B} = -n_0 \frac{e^2}{\hbar} E_y \quad (4.4.7)$$

Jadi, J_x/E_y adalah suatu bilangan bulat n dibagi $\hbar/e^2 = 25813 \text{ Ohm}$. Dalam Gb. 4.3 diperlihatkan hasil pengukuran E_y/J_x dalam heterostruktur GaAs-AlGaAs sebagai fungsi B pada suhu $T=8 \text{ mK}$ (K.v. Klitzing and G. Ebert (1983), Physica B+C, **117-118**, 682). Deskripsi elektron bebas dari efek Hall yang telah dikemukakan, menghubungkan tingkat degenerasi persamaan (4.3.6) dengan plateau-plateau E_y/J_x dalam Gb.4.3, tetapi persamaan (4.3.6) itu tak mampu menjelaskan mengapa eksperimen bisa menghasilkan itu. Jika model elektron bebas dipakai secara harfiah, maka orang akan terbawa ke kesimpulan bahwa hubungan antara E_y/J_x dan B dalam Gb.4.3 harus berupa garis lurus dengan kemiringan $-1/ne$. Lebar plateau-plateau mungkin sebagai akibat dari keberadaan dari ketidaksempurnaan dalam bahan.



Gb. 4.3 E_y/J_x sebagai fungsi B pada suhu $T=8 \text{ mK}$.

Soal-soal

- 4.1 Sebuah partikel bermuatan q bergerak dalam suatu potensial $V(x,y,z)=K(x^2+y^2+z^2)$ dalam pengaruh medan magnet B . Gunakanlah $A=Bx$. Tunjukkan bahwa operator momentum \vec{p} komut dengan \vec{A} .
- 4.2 Asumsikan bahwa medan magnet cukup lemah sehingga suku yang mengandung kuadrat B bisa diabaikan di dalam Hamiltonian. Fungsi keadaan untuk Hamiltonian tanpa medan magnet dinyatakan dengan ϕ_{n_x, n_y, n_z} . Bagian Hamiltonian yang mengandung medan magnet adalah \tilde{H}' . Tentukanlah harga rata-rata H' untuk setiap keadaan $\phi_{000}, \phi_{100}, \phi_{010}$ dan ϕ_{001} .
- 4.3 Rumuskanlah Hamiltonian sebagai matriks 3×3 dengan basis ϕ_{100}, ϕ_{010} dan ϕ_{001} . Tentukanlah harga eigen dari matriks ini dan tentukanlah harga eigen bersangkutan.

BAB 5 MOMENTUM SUDUT ELEKTRON TUNGGAL

Sebelum membahas atom hidrogen dan sejenisnya terlebih dahulu kita harus memahami momentum sudut suatu partikel berikut sifat-sifatnya. Bertitik tolak dari definisi klasik, momentum sudut diungkapkan sebagai operator dalam koordinat bola.

5.1 Operator Momentum Sudut

Salah satu besaran fisis dari suatu partikel yang sangat penting adalah momentum sudut. Dalam mekanika klasik besaran ini diungkapkan oleh

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (5.1.1)$$

yakni perkalian vektor posisi \vec{r} dan vektor momentum linier \vec{p} yang dimiliki partikel. Komponen-komponen vektor \vec{L} adalah:

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

dan kuadratnya,

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (5.1.3)$$

Dalam fisika kuantum, setiap komponen momentum linier dipandang sebagai operator. Untuk itu p_x , p_y , dan p_z dalam persamaan (5.1b) masing-masing diganti dengan operatornya seperti telah diberikan dalam persamaan (2.36):

$$\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad \hat{p}_y \equiv -i\hbar \frac{d}{dy}, \quad \hat{p}_z \equiv -i\hbar \frac{d}{dz},$$

sehingga operator-operator momentum sudut adalah:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

Selain itu, operator momentum sudut kuadrat adalah:

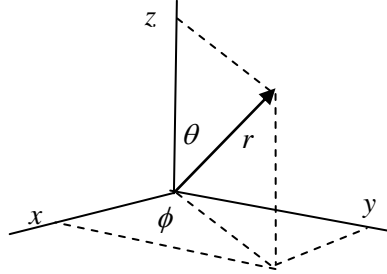
$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (5.1.5)$$

Dalam koordinat bola seperti diperlihatkan dalam Gb.5.1, berlaku hubungan berikut:

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

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}; \quad \operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x}$$



Gb.5.1 Hubungan koordinat Cartezian (x, y, z) dan bola (r, ϕ, θ) .

Dengan hubungan itu, selanjutnya persamaan (5.1.4) dapat diturunkan menjadi (lihat Apendiks 3):

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (5.1.6)$$

Selanjutnya, dengan substitusi persamaan (5.1.6) ke persamaan (5.1.5) diperoleh

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (5.1.7)$$

Karena momentum sudut adalah besaran fisis maka operator-operatornya merupakan operator yang Hermitian. Beberapa sifat penting dari operator-operator momentum sudut adalah sebagai berikut:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (5.1.8)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_j] = 0, \quad j = x, y, z. \quad (5.1.9)$$

Dengan mendefinisikan:

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \quad (5.1.10)$$

Maka komutator-komutator momenemum sudut

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{L}_{\pm}, \quad (5.1.11)$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z, \quad (5.1.12)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0. \quad (5.1.13)$$

Contoh 5.1:

Buktikan: $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$.

Gunakanlah fungsi $\varphi(x, y, z)$ sebagai operan bagi operator-operator tersebut.

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y]\varphi &= \hat{L}_x\hat{L}_y\varphi - \hat{L}_y\hat{L}_x\varphi \\ &= -\hbar^2 \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial \varphi}{\partial x} - x \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial \varphi}{\partial z} - z \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 \left[\left(yz \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial \varphi}{\partial x} - yx \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(zy \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \end{aligned}$$

Setelah melalui kanselisasi diperoleh:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Karena $\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$, maka akhirnya diperoleh komutator momentum sudut :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z.$$

5.2 Operator \hat{L}_z

Nilai eigen dan fungsi eigen operator \hat{L}_z dapat ditetapkan seperti berikut. Misalkan $\Phi(\phi)$ adalah fungsi eigen bersangkutan dengan nilai eigen L_z sehingga:

$$\hat{L}_z\Phi = L_z\Phi; \quad (5.2.1)$$

atau

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = L_z\Phi$$

sehingga

$$\Phi = \Phi_0 e^{iL_z\phi/\hbar}$$

Karena sifat $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$, maka

$$\begin{aligned} \exp(iL_z\phi/\hbar) &= \exp[iL_z(\phi + 2\pi)/\hbar] \\ &= \exp(iL_z\phi/\hbar) \exp(i2L_z\pi/\hbar) \end{aligned}$$

Jadi, $\exp(i2\pi L_z / \hbar) = \cos(2\pi L_z / \hbar) + i \sin(2\pi L_z / \hbar) = 1$. Artinya,

$$\frac{2\pi}{\hbar} L_z = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots$$

sehingga harga-eigen operator \hat{L}_z adalah :

$$L_z = m_\ell \hbar; \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.2.2)$$

dengan fungsi eigen bersangkutan:

$$\Phi_{m_\ell}(\phi) = C e^{im_\ell \phi} \quad (5.2.3)$$

Contoh 5.2:

Tentukanlah faktor normalisasi C agar fungsi $\Phi_{m_\ell} = C \exp(im_\ell \phi)$ dalam persamaan (5.2.3) ternormalisasi.

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\phi = 1;$$

$$C^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1 \rightarrow 2\pi C^2 = 1 \rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Jadi,

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell \phi} \quad (5.2.4)$$

Persamaan (5.2.2) dan (5.2.3) merupakan nilai eigen dan fungsi eigen dari operator \hat{L}_z . Nilai eigen di atas sama dengan yang dikemukakan oleh Bohr tentang momentum sudut suatu elektron di dalam atom hidrogen (lihat persamaan (1.4.10)). L_z sebagai komponen momentum sudut pada sumbu-z ternyata merupakan besaran yang diskrit atau terkuantisasi. Dengan perkataan lain komponen-z itu terkuantisasi. Dalam eksperimen, sumbu-z dinyatakan sebagai sumbu di mana arah medan magnet statik ditetapkan. Oleh sebab itu m_ℓ disebut bilangan kuantum magnetik orbital

5.3 Operator \hat{L}^2

Nilai eigen dan fungsi eigen operator \hat{L}^2 ditentukan sebagai berikut. Andaikan $Y(\theta, \phi)$ adalah fungsi eigen dengan nilai eigen L^2 :

$$\hat{L}^2 Y(\phi, \theta) = L^2 Y(\phi, \theta) \quad (5.3.1)$$

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y = L^2 Y$$

$$\sin^2 \theta \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \sin \theta \cos \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{L^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} Y = -\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \quad (5.3.2)$$

Agar dapat diselesaikan, terlebih dahulu harus dilakukan pemisahan variable; untuk itu misalkan

$$Y(\theta, \varphi) = P(\theta)\Phi(\varphi). \quad (5.3.3)$$

Substitusi ke persamaan (5.10) menghasilkan

$$\frac{1}{P} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2} + \sin \theta \cos \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{L^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}.$$

Jelas kini, fihak kiri hanya bergantung pada θ dan fihak kanan hanya bergantung pada φ ; oleh sebab itu masing-masing fihak dapat dinyatakan sama dengan suatu konstanta. Karena kita sudah mengenal fungsi Φ dalam persamaan (5.2.4), konstanta itu adalah m_ℓ^2 sehingga diperoleh persamaan diferensial:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2} + \text{ctg } \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} \right) P = 0 \quad (5.3.4)$$

Persamaan ini identik dengan persamaan Legendre terasosiasi dengan:

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1); \ell \geq |m_\ell| \quad (5.3.5)$$

dan fungsi P adalah:

$$P_\ell^{|m_\ell|}(w) = \frac{(-1)^{|m_\ell|}}{2^\ell \ell!} (1-w^2)^{\frac{1}{2}|m_\ell|} \left(\frac{d}{dw} \right)^{\ell+|m_\ell|} (w^2-1)^\ell; \quad w = \cos \theta \quad (5.3.6)$$

Fungsi $P_\ell^{|m_\ell|}(w)$ adalah polinom Legendre-terasosiasi, dengan sifat ortogonalitas sebagai berikut:

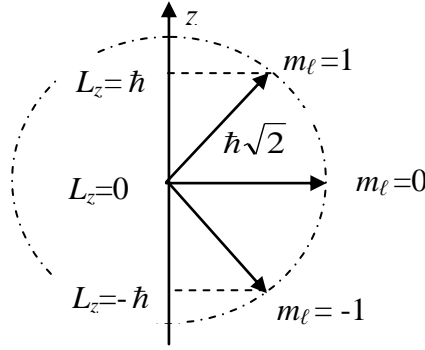
$$\int_0^\pi P_\ell^{|m_\ell|}(\cos \theta) P_{\ell'}^{|m_\ell|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \sqrt{\frac{2(\ell+|m_\ell|)!}{(2\ell+1)(\ell-|m_\ell|)!}} \delta_{\ell\ell'}. \quad (5.3.7)$$

Sehubungan dengan persamaan (5.3.6), di bawah ini diberikan beberapa contoh $P_\ell^{|m_\ell|}(\theta)$:

$$\begin{aligned} P_0^0(\theta) &= 1; \\ P_1^0(\theta) &= \cos \theta \\ P_1^{\pm 1}(\theta) &= -\sin \theta \\ & \\ P_2^0(\theta) &= \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1); \\ P_2^{\pm 1}(\theta) &= -3\cos \theta \sin \theta; \\ P_2^{\pm 2}(\theta) &= 3\sin^2 \theta \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

Dalam persamaan (5.3.5), ℓ adalah bilangan bulat positif: 0, 1, 2,; bilangan ini disebut bilangan kuantum orbital. Dari persamaan itu jelas bahwa untuk suatu nilai ℓ ada $(2\ell+1)$ buah nilai m_ℓ , yakni $m_\ell = -\ell, -(\ell-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), \ell$. Untuk $\ell=1$, besarnya momentum sudut adalah

$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} = \hbar\sqrt{2}$. Momentum sudut mempunyai tiga orientasi yang diperlihatkan dalam Gb.5.2. $L_z = m_\ell \hbar$ adalah hasil proyeksi \vec{L} pada sumbu-z; m_ℓ disebut



Gb.5.2 Orientasi momentum sudut terhadap sumbu-z untuk $\ell = 1$.

bilangan kuantum magnetik orbital. Ini menggambarkan kuantisasi komponen-z dari momentum sudut. Akhirnya, dari persamaan (5.3.3) diperoleh fungsi eigen yang ternormalisasi bagi operator \hat{L}^2 :

$$Y(\theta, \phi) \equiv Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m_\ell|!)}{4\pi(\ell+|m_\ell|!)}} P_\ell^{m_\ell}(\cos\theta) e^{im_\ell\phi} \quad (5.3.9)$$

yang biasa disebut harmonik-harmonik bola (spherical harmonics). Fungsi-fungsi tersebut membentuk set ortonormal melalui persamaan ortogonalitas berikut

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} (Y_{\ell m_\ell})^* Y_{\ell' m'_\ell} \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m'_\ell} \quad (5.3.10)$$

dan dua sifat penting dari fungsi ini adalah

$$\cos\theta Y_{\ell m_\ell} = \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}} \left[\sqrt{\frac{\ell^2 - m_\ell^2}{2\ell-1}} Y_{\ell-1, m_\ell} + \sqrt{\frac{(\ell+1)^2 - m_\ell^2}{2\ell+3}} Y_{\ell+1, m_\ell} \right] \quad (5.3.11)$$

$$\sin\theta e^{\pm i\phi} Y_{\ell m_\ell} = \mp \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}} \left[\sqrt{\frac{(\ell \mp m_\ell)(\ell \mp m_\ell - 1)}{2\ell-1}} Y_{\ell-1, m_\ell \pm 1} - \sqrt{\frac{(\ell \pm m_\ell + 2)(\ell \pm m_\ell + 1)}{2\ell+3}} Y_{\ell+1, m_\ell \pm 1} \right] \quad (5.3.12)$$

Selanjutnya, beberapa contoh fungsi $Y_{\ell m_\ell}$ adalah sebagai berikut:

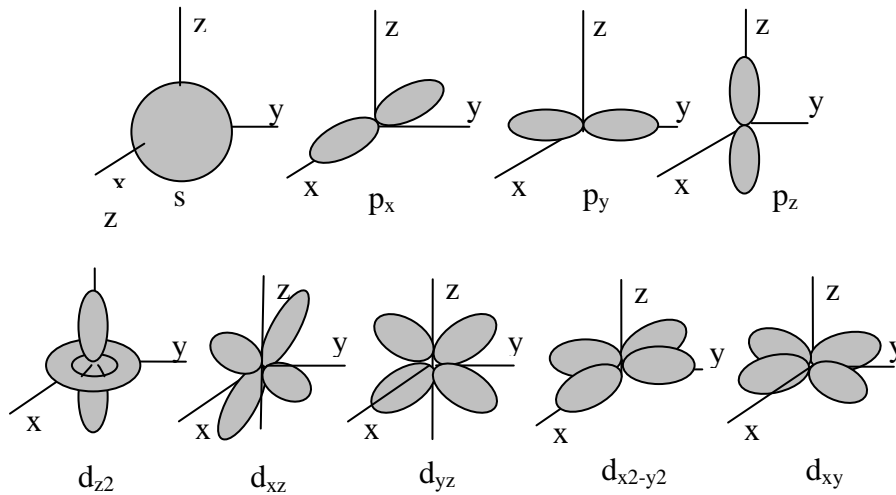
$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; & Y_{20}(\theta) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1); \\ Y_{10}(\theta) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta; & Y_{2\pm 1}(\theta) &= -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin 2\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{1\pm 1}(\theta) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} & Y_{2\pm 2}(\theta) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

Dengan nilai eigen seperti dalam persamaan (5.3.5), persamaan nilai eigen adalah:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 Y_{\ell m_\ell} &= \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m_\ell}; \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y_{\ell m_\ell} &= m_\ell \hbar Y_{\ell m_\ell}; \quad m_\ell = \pm\ell, \pm(\ell-1), \dots\end{aligned}\tag{5.3.14}$$

Persamaan-persamaan (5.3.5) dan (5.2.2) di atas menunjukkan kuantisasi momentum sudut. Dibandingkan dengan postulat Bohr, kuantisasi dalam postulat itu sangat prematur dan tidak lengkap; inilah salah satu alasan mengapa teori Bohr tak dapat mengungkapkan struktur atom yang lebih besar.

Orbital-orbital elektron dibentuk dari fungsi-fungsi $Y_{\ell m_\ell}$ dalam bentuk ril. Karena di antara fungsi-fungsi $Y_{\ell m_\ell}$ itu ada yang kompleks, maka pembentukan orbital harus dilakukan melalui kombinasi linier dari fungsi-fungsi tersebut. Orbital-orbital itu diberi simbol s untuk $\ell = 0$, p untuk $\ell = 1$ dan d untuk $\ell = 2$ dan seterusnya. Dalam Gb.5.3 di bawah ini diperlihatkan orbital-orbital tersebut.



Gb.5.3 Orbital-orbital atom s, p, dan d.

$$\ell = 0; \quad s \equiv Y_0^0\tag{5.3.15}$$

$$\ell = 1; \quad \begin{cases} p_z \equiv Y_1^0 \\ p_x \equiv \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \\ p_y \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \end{cases}\tag{5.3.16}$$

$$\begin{aligned}
(\hat{L}^2)_{\ell m_\ell, \ell' m'_\ell} &= \int Y_{\ell', m'_\ell}^* \hat{L}^2 Y_{\ell, m_\ell} \sin \theta d\theta d\phi \\
&= \hbar^2 \ell(\ell+1) \int Y_{\ell', m'_\ell}^* Y_{\ell, m_\ell} \sin \theta d\theta d\phi = \hbar^2 \ell(\ell+1) \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m'_\ell} \\
(\hat{L}^2)_{\ell m_\ell, \ell' m'_\ell} &\text{ memiliki harga hanya jika } \ell' = \ell \text{ dan } m'_\ell = m_\ell. \text{ Jadi, dengan } \ell = 0, 1, 2, \dots, \text{ matriks } \hat{L}^2 \text{ adalah}
\end{aligned}$$

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} \ell=0: & \ell=1: & \ell=2 \\ \hline 0 & & \\ \hline & \begin{array}{|ccc|} \hline 2 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 2 & 0 \\ \hline \end{array} & & \\ \hline & & \begin{array}{|ccccc|} \hline 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \\ \hline \end{array} & & \\ \hline \end{pmatrix}$$

5.4 Operator \hat{L}_+ dan \hat{L}_-

Sehubungan dengan operator \hat{L}_\pm yang telah didefinisikan dalam persamaan (5.1.10), akan dikemukakan karakteristik operasinya terhadap fungsi harmonik bola Y_{ℓ, m_ℓ} . Karena $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm \hbar \hat{L}_\pm$ seperti ditunjukkan oleh persamaan (5.1.11) maka:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z \hat{L}_+ Y_{\ell m_\ell} &= (\hat{L}_+ \hat{L}_z + \hbar \hat{L}_+) Y_{\ell m_\ell} = (m_\ell + 1) \hbar \hat{L}_+ Y_{\ell m_\ell} \\
\hat{L}_z \hat{L}_- Y_{\ell m_\ell} &= (\hat{L}_- \hat{L}_z - \hbar \hat{L}_-) Y_{\ell m_\ell} = m_\ell \hbar \hat{L}_- Y_{\ell m_\ell}
\end{aligned}$$

Jelas bahwa $(\hat{L}_+ Y_{\ell m_\ell})$ adalah fungsi eigen dari \hat{L}_z dengan nilai eigen $(m_\ell + 1)\hbar$. Padahal merujuk pada persamaan (5.19) nilai eigen ini merupakan hasil operasi \hat{L}_z terhadap $Y_{\ell, m_\ell + 1}$. Oleh sebab itu,

$$\hat{L}_+ Y_{\ell m_\ell} = C Y_{\ell, m_\ell + 1}$$

Demikian pula $(\hat{L}_- Y_{\ell m_\ell})$ adalah fungsi eigen dari \hat{L}_z dengan nilai eigen $m_\ell \hbar$. Padahal nilai eigen ini merupakan hasil operasi \hat{L}_z terhadap Y_{ℓ, m_ℓ} . Jadi,

$$\hat{L}_- Y_{\ell m_\ell} = C Y_{\ell, m_\ell - 1}$$

Dengan kedua persamaan di atas, maka

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ Y_{\ell m_\ell} = C^2 Y_{\ell, m_\ell}$$

Di pihak lain,

Soal-soal

5.1 Buktikan $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$, $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$.

5.2 Buktikan $[\hat{L}^2, \hat{L}_j] = 0, j = x, y, z$.

5.3 Dengan $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$, buktikan: $[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \pm\hbar\hat{L}_{\pm}$, $[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z$, dan $[\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0$. Buktikan: $\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z$

5.4 Berangkat dari ungkapan operator-operator momentum sudut dalam koordinat Cartesian (lihat persamaan 5.1.2), lakukanlah transformasi untuk memperoleh ungkapan dalam koordinat bola (lihat persamaan 5.1.4).

5.5 Nyatakanlah operator \hat{L}_+ dalam bentuk matriks dengan basis harmonik bola $Y_{\ell, m_{\ell}}$ dengan $\ell=3$. Hal yang sama untuk operator \hat{L}_- .

5.6 Nyatakanlah operator \hat{L}_x dalam bentuk matriks dengan basis harmonik bola $Y_{\ell, m_{\ell}}$ dengan $\ell=0, 1, 2$. Hal yang sama untuk operator \hat{L}_y .

5.7 Hitunglah sudut-sudut yang mungkin antara \vec{L} dan sumbu-z untuk $\ell=2$.

5.8 Operator \hat{L}^2 suatu partikel memiliki nilai eigen $12\hbar^2$ dengan fungsi eigen tertentu; tentukanlah nilai eigen operator \hat{L}_z dengan fungsi eigen yang sama.

5.9 Gunakanlah operator tangga \hat{L}_- tiga kali berturut-turut terhadap fungsi harmonik bola $Y_{1,1}$, dan tunjukkan bahwa setiap operasi akan menghasilkan fungsi-fungsi $Y_{1,0}$; $Y_{1,-1}$; dan nol.

BAB 6 ATOM DENGAN SATU ELEKTRON

Dalam Bab 1 telah dikemukakan pandangan Bohr tentang struktur atom hidrogen. Atom ini mengandung satu elektron yang mengitari proton sebagai inti. Dengan menggunakan postulat dasar tentang orbit-orbit stasioner elektron dan melakukan perhitungan secara klasik, Bohr berhasil merumuskan tingkat-tingkat energi yang berkaitan dengan spektrum atom hidrogen. Selain itu dia juga mampu merumuskan jari-jari orbital. Meskipun pada masa berikutnya ternyata pandangan Bohr tersebut memiliki kelemahan, namun pandangan tersebut telah memotivasi orang untuk menemukan teori baru.

Dalam Bab 3, telah dipakai persamaan Schrödinger yang tidak bergantung waktu untuk suatu elektron dengan bentuk-bentuk potensial yang sederhana. Ternyata, dalam keadaan terikat energi elektron itu diskrit. Dalam bab ini akan dikemukakan pemakaian persamaan tersebut untuk suatu elektron di dalam potensial sentral. Potensial ini hanya bergantung pada jarak antara elektron dan inti sebagai pusat koordinat.

6.1 Persamaan Schrödinger satu Elektron

Kini akan dikemukakan pandangan secara kuantum tentang atom hidrogen, H, dan atom-atom berelektron tunggal seperti ion-ion He^+ , Li^{+2} , Be^{+3} dan sebagainya. Terlebih dulu diasumsikan bahwa inti atom adalah pusat yang diam sehingga kinetiknya diabaikan; ini dikenal sebagai aproksimasi Born-Oppenheimer. Elektron disekitar inti (proton) memiliki energi E sebagai penjumlahan energi kinetik dan energi potensial. Jadi, jika \hat{H} adalah operator energi dan ϕ fungsi gelombang elektron, maka persamaan harga eigennya adalah:

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (6.1.1)$$

dengan:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.1.2)$$

Suku kedua dalam persamaan (6.1.2) adalah potensial Coulomb yang ditimbulkan oleh inti. Ze menyatakan muatan inti; untuk atom hidrogen harga $Z=1$, dan untuk He^+ : $Z=2$, untuk Be^{+3} : $Z=4$. Karena potensial ini bersifat sentral maka Hamiltonian itu harus diungkapkan dalam koordinat bola; artinya operator energi kinetik dalam koordinat Cartesian: $-\left(\hbar^2/2m\right)\nabla^2$ harus ditransformasikan ke koordinat bola. Hasil transformasi itu adalah:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\text{ctg}\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.1.3)$$

Mengingat operator \hat{L}^2 dalam persamaan (5.1.7), maka persamaan (6.1.3) dapat disederhanakan menjadi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.1.4)$$

sehingga persamaan (6.1.1) dapat diungkapkan sebagai berikut:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \right) \varphi = 0 \quad (6.1.5)$$

Inilah persamaan Schrödinger dalam koordinat bola. Dalam persamaan (6.1.4) \hat{L}^2 merupakan bagian dari \hat{H} ; oleh sebab itu komutator $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$, sehingga fungsi eigen bagi \hat{H} adalah fungsi eigen bagi \hat{L}^2 juga, atau sebaliknya. Fungsi eigen bagi \hat{L}^2 adalah $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ (lihat persamaan (5.3.9)). Jadi, fungsi $\varphi(r, \theta, \phi)$ harus mengandung $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$. Oleh sebab itu $\varphi(r, \theta, \phi)$ dapat dinyatakan sebagai:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad (6.1.6)$$

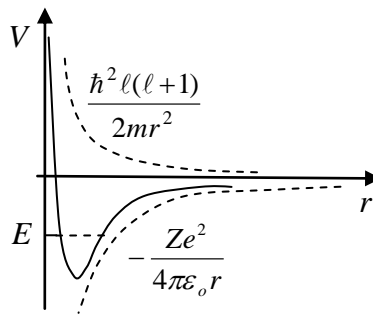
Substitusi ke persamaan (6.1.5) menghasilkan:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right) R = 0 \quad (6.1.7)$$

Dalam persamaan (6.7) ini, terlihat bahwa secara efektif elektron memiliki potensial:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \quad (6.1.8)$$

Potensial ini diperlihatkan dalam Gb.6.1; tampak bahwa potensial itu menuju nol jika r menuju ∞ .



Gb.6.1 Potensial efektif yang dialami elektron dalam atom hidrogen.

Bentuk potensial dalam Gb. 6.1 di atas meskipun lebih rumit tetapi memiliki kemiripan dengan sumur potensial persegi dengan dinding dalam paragraf 3.5. Lebih jauh, di sekitar harga minimum potensial ini mirip dengan osilator harmonis sederhana dalam paragraf 3.6. Jadi kita yakin bahwa jika elektron berada dalam potensial efektif seperti dalam Gb. 6.1, maka energinya adalah negatif dan diskrit dalam bentuk tingkat-tingkat energi.

6.2 Fungsi Gelombang dan Energi Elektron

Dari bentuknya potensial efektif elektron dalam Gb.6.1 jelaslah bahwa energinya (E) negatif. Artinya, elektron terperangkap dalam potensial inti sehingga energinya merupakan tingkat-tingkat yang diskrit.

Untuk menyelesaikan persamaan (6.1.7) perlu dilakukan penyederhanaan; untuk itu dimisalkan:

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{2Z}{na_o} r; \\ n^2 &= \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_o a_o |E|}; \\ a_o &= \frac{4\pi\epsilon_o \hbar^2}{me^2}\end{aligned}\quad (6.2.1)$$

Dalam persamaan ini, $a_o=0,53 \text{ \AA}$ adalah jari-jari Bohr (lihat persamaan (1.4.20)). Substitusi ke persamaan (6.2.1) ke persamaan (6.1.7) akan menghasilkan

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) R = 0. \quad (6.2.2)$$

Sebagai tahap awal penyelesaian persamaan (6.1.10), periksalah fungsi R untuk ρ menuju tak terhingga. Ternyata persamaan di atas menjadi sederhana, yakni $d^2 R/d\rho^2 - \frac{1}{4} R = 0$, dan solusinya $R=\exp(-1/2\rho)$. Tahap berikutnya, dipilih fungsi

$$R(\rho) = \rho^s \mathcal{L}(\rho) e^{-\rho/2} \quad (6.2.3)$$

Masuknya ρ^s di sana adalah untuk memberi jaminan bahwa fungsi R(ρ) akan menuju nol bila ρ menuju nol (tidak ada peluang elektron berada di inti). Substitusikan persamaan (6.2.3) ke persamaan (6.2.2) akan menghasilkan:

$$\rho^2 \frac{d^2 \mathcal{L}}{d\rho^2} + [2(s+1) - \rho] \rho \frac{d\mathcal{L}}{d\rho} + [\rho(n-s-1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)] \mathcal{L} = 0$$

Agar memberikan solusi yang baik dipilih $s(s+1) - \ell(\ell+1) = 0$ atau $s=\ell$, sehingga

$$\rho \frac{d^2 \mathcal{L}}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - \rho] \frac{d\mathcal{L}}{d\rho} + (n - \ell - 1) \mathcal{L} = 0 \quad (6.2.4)$$

Persamaan ini dikenal sebagai persamaan diferensial Laguerre Terasosiasi, yang solusinya merupakan polinom-polinom:

$$\mathcal{L}_p^q(\rho) = (-1)^q \frac{d^q}{d\rho^q} [e^\rho \frac{d^p}{d\rho^p} (\rho^p e^{-\rho})]; \quad p = n + \ell, \quad q = 2\ell + 1 \quad (6.2.5)$$

dimana n dan ℓ adalah bilangan-bilangan bulat positif yang harus memenuhi syarat:

$$n \geq (\ell + 1); \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.2.6)$$

Syarat ini menunjukkan bahwa untuk suatu harga n ada n buah harga ℓ . Beberapa contoh polinom $\mathcal{L}_p^q(\rho)$ adalah sebagai berikut:

$$\begin{aligned} n = 1, \ell = 0; \quad \mathcal{L}_1^1(\rho) &= 1, \\ n = 2, \ell = 0; \quad \mathcal{L}_2^1(\rho) &= 2(2 - \rho), \\ n = 2, \ell = 1; \quad \mathcal{L}_3^3(\rho) &= 6, \\ n = 3, \ell = 0; \quad \mathcal{L}_3^1(\rho) &= 3(6 - 6\rho + \rho^2) \\ n = 3, \ell = 1; \quad \mathcal{L}_4^3(\rho) &= 24(4 - \rho), \\ n = 3, \ell = 2; \quad \mathcal{L}_5^5(\rho) &= 120. \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

Polynomial ini memiliki sifat ortogonalitas:

$$\int_0^\infty \rho^{2\ell} e^{-\rho} \mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \mathcal{L}_{n'+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \rho^2 d\rho = \frac{2n[(n+\ell)!]^3}{(n-\ell-1)!} \delta_{n'n} \quad (6.2.8)$$

dan dua sifat penting lainnya adalah:

$$\begin{aligned} (p+1)\mathcal{L}_{p+1}^q(\rho) &= (2p+q+1-\rho)\mathcal{L}_p^q(\rho) - (p+q)\mathcal{L}_{p-1}^q(\rho) \\ \rho \frac{d}{d\rho} \mathcal{L}_p^q(\rho) + (p+q)\mathcal{L}_{p+1}^q(\rho) &= p\mathcal{L}_p^q(\rho) \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

Akhirnya, dengan persamaan (6.2.1) dan (6.2.3) didapatlah fungsi lengkap

$$\begin{aligned} R_{n\ell}(\rho) &= N_{n\ell} \rho^\ell e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \\ N_{n\ell} &= \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \end{aligned} \quad (6.2.10)$$

di mana $N_{n\ell}$ adalah faktor normalisasi yang diperoleh dari sifat orthogonalitas $R_{n\ell}(\rho)$. Jika ditransformasi dari $R_{n\ell}(\rho)$ ke $R_{n\ell}(r)$ dengan menggunakan persamaan (6.2.1) akan diperoleh

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} \rho^\ell e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \quad (6.2.11)$$

Karena fungsi-fungsi $R_{n\ell}(r)$ adalah ortonormal maka faktor normalisasi adalah

$$N_{n\ell} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_o}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \quad (6.2.12)$$

Beberapa contoh fungsi $R_{n\ell}(r)$ adalah sebagai berikut:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (6.2.13)$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0},$$

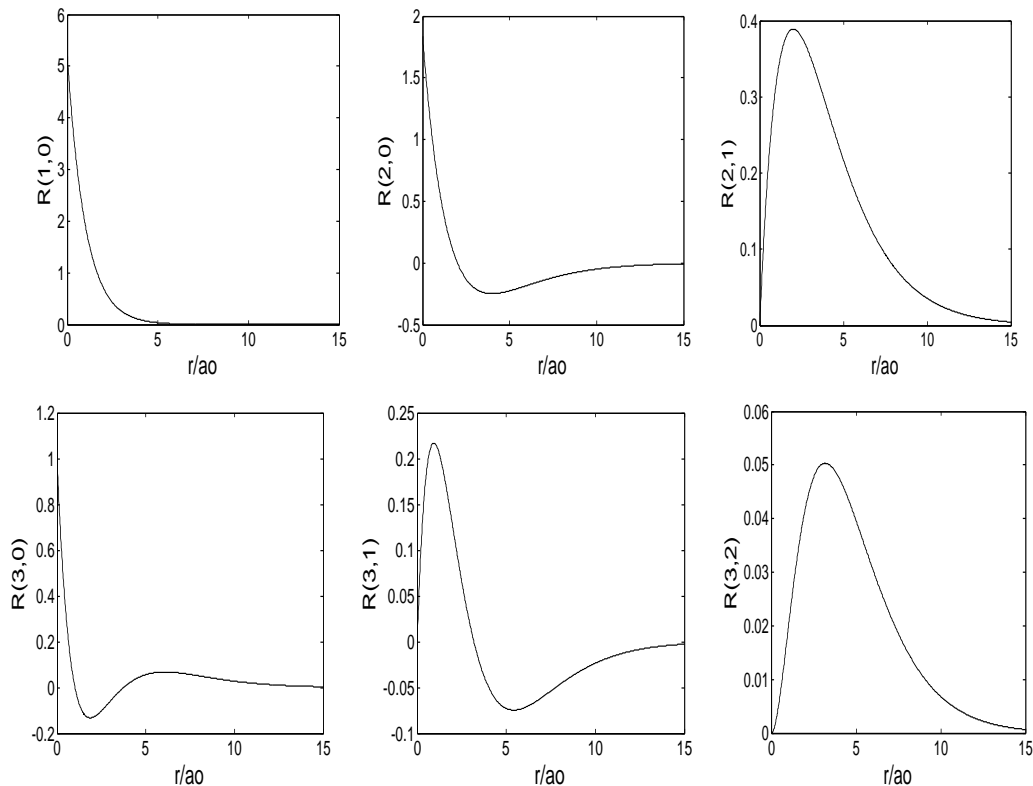
$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{30}(r) = \sqrt{\frac{1}{243}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left[6 - 2 \frac{Zr}{a_0} + \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \right] e^{-Zr/3a_0} \quad (6.2.14)$$

$$R_{31}(r) = \sqrt{\frac{1}{486}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(4 - \frac{Zr}{3a_0} \right) \frac{Zr}{3a_0} e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{32}(r) = \sqrt{\frac{1}{2430}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

Gambar 6.2 memperlihatkan fungsi-fungsi R_{nl} di atas.



Gambar 6.2 Fungsi gelombang radial atom hidrogen: R_{10} , $R_{2,0}$, $R_{2,1}$, $R_{3,0}$, $R_{3,1}$, $R_{3,2}$.

Selanjutnya, berdasarkan persamaan (6.9) energi elektron adalah:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2n^2} = -Rhc\frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2e^2}{8\pi\epsilon_0a_0n^2} = -\frac{Z^2}{n^2}(13,6eV) \quad (6.2.15)$$

di mana $R = me^4 / (8\epsilon_0^2 h^3 c)$ adalah konstanta Rydberg dalam persamaan (1.4.24). Untuk atom hidrogen di mana $Z=1$, rumusan (6.2.15) sama dengan yang telah ditemukan oleh Bohr (lihat persamaan (1.4.21)). Bilangan n disebut bilangan kuantum utama; bilangan inilah yang menyebabkan kediskritan dari energi elektron.

Dalam persamaan (5.3.5), $L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$ dapat diganti menjadi $L^2 = \hbar^2 (n - 1)n = (n^2 - n)\hbar^2$ sehingga jika n cukup besar $L^2 \approx n^2\hbar^2$ atau $L = n\hbar$ sebagaimana yang telah dipostulatkan oleh Bohr. Jadi, postulat itu merupakan kasus yang sangat khusus dari hasil penurunan fisika kuantum (persamaan Schrödinger). Dari persamaan (6.2.15) E_1 dari H sama dengan E_2 dari H^+ dan E_3 dari Li^{+2} . Ini merupakan akibat dari asumsi massa elektron sangat kecil dibandingkan dengan massa inti.

Andaikanlah inti dan elektron berotasi terhadap pusat massa mereka, maka massa reduksi elektron-inti adalah:

$$\mu = \frac{mM}{m + M} = \frac{m}{1 + m/M}$$

Dengan massa reduksi ini, konstanta Rydberg berubah menjadi

$$R = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

yang besarnya: $R = 1.0968 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ untuk H, $1.0972 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ untuk He^+ dan $1.0973 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ untuk Li^{+2} . Perbedaan nilai-nilai R ini akan memberikan perbedaan terhadap energi-energi di atas.

Kembali ke persamaan (6.1.6), kini fungsi gelombang elektron dapat dituliskan secara lengkap seperti:

$$\varphi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad (6.2.16)$$

Dari hal-hal yang telah dikemukakan di atas, fungsi $\varphi_{n\ell m_\ell}$ dengan sendirinya merupakan fungsi eigen bagi operator \hat{H} , \hat{L}_z dan \hat{L}^2 :

$$\begin{aligned} \hat{H}\varphi_{n\ell m_\ell} &= E_n\varphi_{n\ell m_\ell} , \\ \hat{L}_z\varphi_{n\ell m_\ell} &= m_\ell\hbar\varphi_{n\ell m_\ell} \text{ dan} \\ \hat{L}^2\varphi_{n\ell m_\ell} &= \hbar^2\ell(\ell + 1)\varphi_{n\ell m_\ell} . \end{aligned}$$

Karena itu maka komutator

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \text{ dan } [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad (6.2.17)$$

Beberapa fungsi $\varphi_{n\ell m_\ell}$ diperlihatkan di bawah ini:

$$\begin{aligned}
\varphi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_o}; \\
\varphi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_o} \right) e^{-Zr/2a_o}; \\
\varphi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_o} \right) e^{-Zr/2a_o} \cos \theta; \\
\varphi_{21\pm 1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_o} \right) e^{-Zr/2a_o} \sin \theta e^{\pm i\phi};
\end{aligned} \tag{6.2.18}$$

Karena energi hanya ditentukan oleh bilangan kuantum n, maka fungsi-fungsi φ_{200} , φ_{210} , $\varphi_{21\pm 1}$ memiliki energi yang sama; keadaan ini disebut terdegenerasi. Sesuai dengan persamaan-persamaan (5.3.15-17), maka dari persamaan (6.2.18) di atas diperoleh:

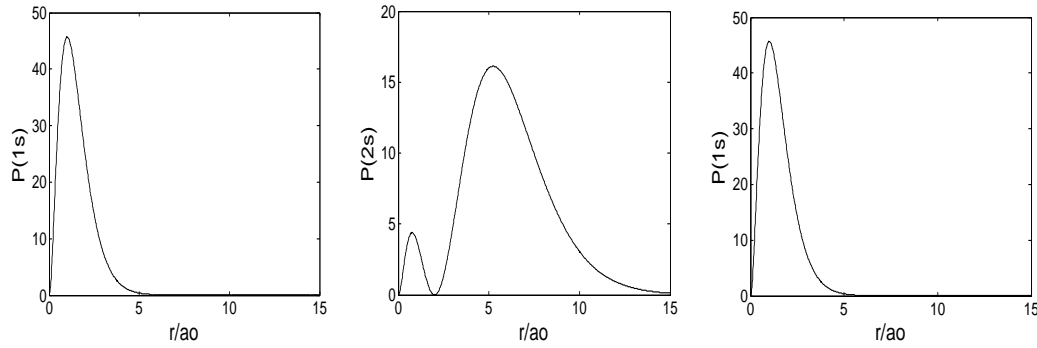
$$\begin{aligned}
\varphi_{1s} &\equiv \varphi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_o}; \\
\varphi_{2s} &\equiv \varphi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_o} \right) e^{-Zr/2a_o}; \\
\varphi_{2pz} &= \varphi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_o} \right) e^{-Zr/2a_o} \cos \theta; \\
\varphi_{2px} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_o} \right) e^{-Zr/2a_o} \sin \theta \cos \phi; \\
\varphi_{2py} &\equiv \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_o} \right) e^{-Zr/2a_o} \sin \theta \sin \phi.
\end{aligned} \tag{6.2.19}$$

Fungsi-fungsi di atas disebut orbital-orbital atom dari atom hidrogen. Perlu dicatat bahwa orbital-orbital itu tidak akurat jika dipakai untuk atom-atom dengan elektron lebih dari satu.

Rapat peluang untuk suatu elektron dalam suatu orbital $\varphi_{n\ell m_\ell}$ adalah $|\varphi_{n\ell m_\ell}|^2$. Peluang untuk menemukan elektron dalam suatu sel bola setebal dr pada jarak r dari inti adalah:

$$P(r)dr = 4\pi r^2 |\varphi_{n\ell m_\ell}|^2 dr$$

Untuk orbital φ_{1s} misalnya, $P(r) = (4\pi r^2 Z / \pi a_o^3) e^{-2Zr/a_o}$. Maksimum peluang dalam orbital ini diperoleh pada $r = a_o/Z$. Hal ini sesuai dengan ramalan Bohr tentang jari-jari orbital elektron pada $n=1$. Dalam Gb. 6.3 diperlihatkan $P(r)$ sebagai fungsi r untuk berbagai orbital.



Gb.6.3 Peluang P_{1s} , P_{2s} , P_{2p} sebagai fungsi jarak dari inti dalam berbagai orbital

Dari segi bilangan kuantum, energi elektron dalam atom hidrogen) hanya bergantung pada bilangan kuantum n , sehingga keempat fungsi φ_{2s} , φ_{2pz} , φ_{2px} dan φ_{2py} memiliki energi yang sama, yakni E_2 . Oleh sebab itu, fungsi-fungsi tersebut dikatakan berdegenerasi lipat-4.

Sampai di sini dapat dikatakan bahwa keadaan suatu elektron dapat dikarakterisasikan oleh tiga bilangan kuantum n , ℓ dan m_ℓ . Selanjutnya, dengan fungsi-fungsi $\varphi_{n\ell m_\ell}$ tersebut, harga rata-rata besaran fisis elektron dapat ditentukan melalui persamaan berikut:

$$A_{av} = \int \psi_{n\ell m_\ell}^* \hat{A} \psi_{n\ell m_\ell} dv \quad (6.2.20)$$

di mana

$$dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi; 0 \leq r \leq \infty; 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (6.2.21)$$

Contoh 1:

Hitung harga rata-rata $(1/r)_{av}$ dan r_{av} pada keadaan ψ_{1s} .

$$(1/r)_{av,1s} = \int \varphi_{1s}^* (1/r) \varphi_{1s} dv = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_o} \right)^3 \int_0^\infty e^{-2r/a_o} (1/r) r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi; \int_0^\infty e^{-2r/a_o} r dr = \frac{1!}{(2/a_o)^2} \text{ (lihat Apendiks 2)}$$

$$\text{Maka diperoleh } (1/r)_{av,1s} = \frac{1}{\pi} a_o^{-3} 4\pi \frac{a_o^2}{4} = \frac{1}{a_o}$$

Perhitungan harga rata-rata r_{av} pada fungsi keadaan yang sama:

$$r_{av,1s} = \int \varphi_{1s}^* r \varphi_{1s} dv = \frac{1}{\pi} 4\pi a_o^{-3} \int_0^\infty e^{-2r/a_o} r^3 dr = 4a_o^{-3} \frac{3! a_o^4}{2^4} = \frac{3a_o}{2}$$

Jelaslah bahwa $(1/r)_{av} \neq 1/r_{av}$.

6.3 Efek Relativitas

Dalam persamaan Schrödinger, kecepatan elektron secara tak langsung ada dalam energi kinetis, $p^2/2m_e$, yang dirumuskan secara non-relativistik. Artinya, kecepatan elektron dipandang jauh lebih kecil dari pada kecepatan cahaya. Ketika membahas atom Bohr dalam Bab 1, persamaan (1.4.18) dan (1.4.19) menunjukkan kecepatan elektron:

$$v = \frac{\hbar Z}{m a_0 n} = \frac{21,9 \times 10^5 Z}{n} \text{ (m/s)} \quad (6.3.1)$$

Kecepatan itu berkurang bilamana energi elektron atau bilangan kuantum n meningkat. Dari perhitungan sederhana itu kita peroleh untuk atom hidrogen $v/c = 7 \times 10^{-3}/n$. Perbandingan itu cukup kecil sehingga secara praktis tidak perlu melakukan koreksi. Tetapi karena pengaruhnya telah teramati dalam spektroskopi, maka koreksi perlu dilakukan khususnya bagi pemahaman teori.

Kembali ke persamaan (1.4.1), dalam teori relativitas khusus energi suatu elektron yang bergerak dengan momentum p dan memiliki energi potensial V dituliskan seperti:

$$E = c \sqrt{m^2 c^2 + p^2} + V - mc^2 \quad (6.3.2)$$

Pengurangan dengan mc^2 dimaksudkan agar energi nol-nya sesuai dengan kasus non-relativistik. Jika momentum p sangat kecil dibandingkan dengan mc, ekspansi sebagai berikut dapat dilakukan:

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots + V = \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots \quad (6.3.3)$$

Yang di dalam tanda kurung adalah energi total dalam pendekatan non-relativistik dan suku terakhir merupakan koreksi relativistik order-1. Koreksi itu dapat dituliskan seperti:

$$\Delta E_r = -\frac{p^4}{8m^3 c^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right) \left(\frac{p^2}{2m} \right)$$

Faktor- faktor dalam kurung adalah energi kinetik non-relativistik:

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (2r)} = -E$$

Oleh sebab itu ΔE boleh dituliskan seperti:

$$\Delta E_r = -\frac{1}{2mc^2} (-E) \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = \frac{1}{4} \frac{v^2}{c^2} E$$

Jelaslah bahwa jika $(v/c)^2$ dalam order 10^{-5} maka koreksi bagi energy E adalah sebesar $\sim 10^{-5} E$ atau sekitar 0,001% dari E. Dalam fisika kuantum, koreksi harus dihitung secara rata-rata sesuai persamaan (6.2.20). Harga rata-rata misalnya pada keadaan φ_{nlm_l} adalah:

$$\Delta E_r = -\frac{1}{8m^3 c^2} (p^4)_{av} = -\frac{1}{8m^3 c^2} \int \varphi_{nlm_l}^* \hat{p}^4 \varphi_{nlm_l} d\mathbf{v}$$

Hasil perhitungan adalah:

$$\Delta E_r = \frac{|E_n| \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{\ell + \frac{1}{2}} \right) \quad (6.3.4)$$

dengan

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (6.3.5)$$

Parameter α disebut konstanta struktur halus (*fine structure*), dan $|E_n|$ adalah harga absolut energi elektron pada keadaan $\varphi_{n\ell m_\ell}$. Terlihat bahwa energi koreksi itu bergantung pada bilangan kuantum n dan ℓ . Dengan perkataan lain, jika efek relativitas diperhitungkan, maka koreksi energi akan memisahkan fungsi-fungsi yang terdegenerasi.

6.4 Probabilitas Transisi

Dalam paragraf 3.8 telah disinggung probabilitas transisi. Probabilitas transisi sebanding dengan kuadrat momen transisi dipol, misalnya

$$M_{if}^{(z)} = e \int \varphi_i^* z \varphi_f dv. \quad (6.4.1)$$

Jika diterapkan pada elektron dalam atom hidrogen fungsi-fungsi dalam integral diganti dengan $\varphi_{n\ell m_\ell}$:

$$M_{if}^{(z)} = e \int \varphi_{n\ell m_\ell}^* z \varphi_{n'\ell' m'_\ell} dv \quad (6.4.2)$$

Dengan menggunakan persamaan (6.2.16) dan mengingat $z=r \cos \theta$, maka

$$\begin{aligned} M_{if}^{(z)} &= \int [R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)] [R_{n'\ell'}(r) Y_{\ell' m'_\ell}(\theta, \phi)] r^3 dr \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \\ M_{if}^{(z)} &= N_{n\ell} N_{n'\ell'} \int_0^\infty \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^\ell \left(\frac{2Zr}{n'a_0} \right)^{\ell'} e^{-\frac{Zr}{a_0}(1/n+1/n')} \mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(r) \mathcal{L}_{n'+\ell'}^{2\ell'+1}(r) r^3 dr \\ &\quad \times \int \cos \theta Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

Sesuai dengan sifat-sifat harmonik bola dalam persamaan (5.3.11) dan (5.3.12) maka

$$\begin{aligned} \int \cos \theta Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi &= \alpha \int Y_{\ell-1, m_\ell}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &+ \beta \int Y_{\ell+1, m_\ell}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \alpha \delta_{\ell'\ell-1} \delta_{m'_\ell m_\ell} + \beta \delta_{\ell'\ell+1} \delta_{m'_\ell m_\ell} \end{aligned}$$

Jadi, integral di atas mempunyai harga tidak sama dengan nol jika $\ell' = \ell \pm 1$, $m'_\ell = m_\ell$. Selanjutnya integral

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{2Zr}{na_o} \right)^{\ell} \left(\frac{2Zr}{n'a_o} \right)^{\ell'} e^{-\frac{Zr}{a_o}(1/n+1/n')} \mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}(r) \mathcal{L}_{n'+\ell'}^{2\ell'+1}(r) r^3 dr$$

mempunyai harga untuk semua n dan n' .

Untuk $M_{if}^{(x)} = e \int \varphi_{n\ell m_\ell}^* x \varphi_{n'\ell' m'_\ell} dv$ di mana $x = r \sin \theta \cos \phi = \frac{1}{2} r \sin \theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi})$,

$$\begin{aligned} \int \sin \theta \cos \phi Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell} \sin \theta d\theta d\phi &= \alpha_1 \int Y_{\ell-1, m_\ell+1}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell} \sin \theta d\theta d\phi \\ &+ \alpha_2 \int Y_{\ell+1, m_\ell+1}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell} \sin \theta d\theta d\phi + \beta_1 \int Y_{\ell-1, m_\ell-1}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell} \sin \theta d\theta d\phi \\ &+ \beta_2 \int Y_{\ell+1, m_\ell-1}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell} \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \alpha_1 \delta_{\ell\ell-1} \delta_{m_\ell m_\ell+1} + \alpha_2 \delta_{\ell\ell+1} \delta_{m_\ell m_\ell+1} + \beta_1 \delta_{\ell\ell-1} \delta_{m_\ell m_\ell-1} + \beta_2 \delta_{\ell\ell+1} \delta_{m_\ell m_\ell-1} \end{aligned}$$

Terlihat bahwa integral mempunyai harga jika $\ell' = \ell \pm 1$, $m_\ell = m_\ell \pm 1$. Hal yang sama akan diperoleh untuk $M_{if}^{(y)}$ dengan $y = r \sin \theta \sin \phi = (\frac{1}{2} i) r \sin \theta (e^{i\phi} - e^{-i\phi})$. Oleh sebab itu, secara keseluruhan dapat disimpulkan bahwa syarat transisi dapat berlangsung jika:

$$\begin{aligned} \Delta n &= 0, 1, 2, \dots \\ \Delta \ell &= \pm 1 \\ \Delta m_\ell &= 0, \pm 1 \end{aligned} \tag{6.4.3}$$

Contoh 2:

Hitunglah komponen transisi dipole listrik $M^{(z)}$ dari orbital-orbital 2s dan 2p ke orbital 1s.

a) 2s ke 1s

$$M_{2s \rightarrow 1s}^{(z)} = e \int \varphi_{2s} z \varphi_{1s} dv;$$

$$\varphi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_o^{-3/2} (2 - r/a_o) e^{-r/2a_o}; \quad \varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_o^{-3/2} e^{-r/a_o}$$

$$M_{2s \rightarrow 1s}^{(z)} = \frac{e}{4\pi\sqrt{2}} a_o^{-3} \int_0^{\infty} e^{-3r/2a_o} (2 - r/a_o) r^3 dr \int_0^{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 0$$

b) $2p_z$ ke 1s

$$M_{2p_z \rightarrow 1s}^{(z)} = e \int \varphi_{2p_z} z \varphi_{1s} dv; \quad z = r \cos \theta$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_o^{-3/2} (r/a_o) \cos \theta e^{-r/2a_o}; \quad \varphi_{1s} = \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_o^{-3/2} e^{-r/a_o}$$

$$\begin{aligned} M_{2p_z \rightarrow 1s}^{(z)} &= \frac{e}{4\pi\sqrt{2}} a_o^{-4} \int_0^{\infty} e^{-3r/2a_o} r^4 dr \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{e}{4\pi\sqrt{2}} a_o^{-4} \frac{4!}{(3/2a_o)^5} \frac{4\pi}{3} = 0,745 e a_o \end{aligned}$$

c) $2p_x$ ke $1s$

$$\varphi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi$$

$$M_{2p_x \rightarrow 1s}^{(z)} = e \int \varphi_{2p_x} z \varphi_{1s} dv; \quad z = r \cos \theta;$$

$$M_{2p_x \rightarrow 1s}^{(z)} = \frac{e}{4\pi\sqrt{2}} a_0^{-4} \int_0^\infty e^{-3r/2a_0} r^4 dr \int_0^\pi \cos \theta \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi = 0$$

d) $2p_y$ ke $1s$

$$M_{2p_y \rightarrow 1s}^{(z)} = e \int \varphi_{2p_y} z \varphi_{1s} dv; \quad z = r \cos \theta$$

$$\varphi_{2p_y} = \frac{e}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-3/2} r \sin \theta \sin \phi e^{-r/2a_0};$$

$$M_{2p_y \rightarrow 1s}^{(z)} = \frac{e}{4\pi\sqrt{2}} a_0^{-4} \int_0^\infty e^{-3r/2a_0} r^4 dr \int_0^\pi \cos \theta \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi = 0$$

6.5 Efek Zeeman Normal

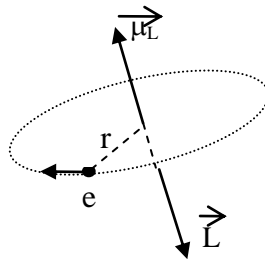
Elektron yang bergerak melingkar pada lintasan berjari-jari r dengan laju v akan menimbulkan arus listrik sebesar $ev/(2\pi r)$; dengan luas lingkaran πr^2 arus itu akan menginduksikan momen magnet yang besarnya $\mu_L = (ev/2\pi r) \pi r^2 = evr/2$. Dengan momentum sudut elektron $L = rmv$ diperoleh hubungan: $\mu_L = (e/2m)L$. Dalam bentuk vektor hubungan ini dituliskan seperti:

$$\vec{\mu}_L = -\left(\frac{e\hbar}{2m}\right) \frac{\vec{L}}{\hbar} = -\beta_e \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (6.5.1)$$

Tanda negatif berasal dari tanda muatan elektron, yang menyebabkan arah kedua vektor itu berlawanan seperti terlihat dalam Gb.6.4. Besaran β_e disebut magneton Bohr elektron:

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m} \quad (6.5.2)$$

besarnya $\beta_e = 9,2732 \times 10^{-24}$ joule/tesla.



Gb.6.4 Momen magnet terinduksi dan momentum sudut suatu electron yang bergerak melingkar.

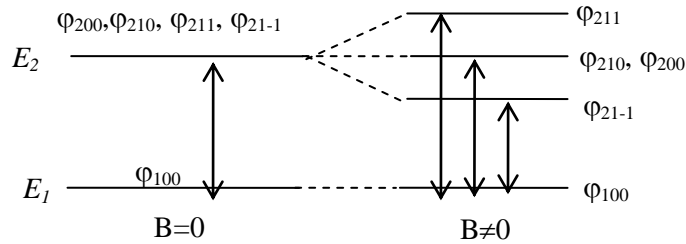
Jika suatu atom ditempatkan dalam medan magnet B yang didefinisikan pada sumbu-z, maka elektron atom akan berinteraksi dengan medan itu. Total Hamiltonian elektron adalah:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_o + \hat{H}_B \\ \hat{H}_B &= -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} = \frac{\beta_e}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{B} = \frac{\beta_e B}{\hbar} \hat{L}_z\end{aligned}\quad (6.5.3)$$

\hat{H}_o adalah Hamiltonian sebelum dipengaruhi medan magnet. Andaikan elektron menempati fungsi keadaan $\psi_{n\ell m_\ell}$. Untuk itu persamaan harga eigen adalah:

$$\begin{aligned}\hat{H}\varphi_{n\ell m_\ell} &= \hat{H}_o\varphi_{n\ell m_\ell} + \hat{H}_B\varphi_{n\ell m_\ell} \\ \hat{H}\varphi_{n\ell m_\ell} &= E_n\varphi_{n\ell m_\ell} + \frac{\beta_e B}{\hbar} \hat{L}_z\varphi_{n\ell m_\ell} \\ &= (E_n + \beta_e B m_\ell)\varphi_{n\ell m_\ell}\end{aligned}\quad (6.5.4)$$

Artinya, selama atom berada dalam pengaruh medan magnet, energi interaksi itu merupakan tambahan/pengurangan terhadap energi E_n . Karena untuk setiap harga ℓ ada $(2\ell+1)$ buah harga m_ℓ , maka $\varphi_{n\ell m_\ell}$ yang tadinya berdegenerasi, pecah menjadi $(2\ell+1)$ buah pecahan. Dalam Gb. 6.5 diperlihatkan pengaruh medan magnet terhadap φ_{1s} , φ_{2s} dan φ_{2p} . Fungsi-fungsi φ_{100} , φ_{200} dan φ_{210} tetap saja, tidak mengalami pergeseran karena harga ℓ dan m_ℓ bersangkutan sama dengan nol. Terlihat dalam Gb.6.5, hanya ada satu garis transisi $2p \rightarrow 1s$ jika tidak dalam pengaruh medan magnet; tetapi dalam pengaruh medan magnet muncul tiga garis transisi. Pergeseran tingkat energi karena pengaruh medan magnet statik disebut efek Zeeman normal.



Gb.6.5 Pemecahan tingkat energi dalam pengaruh medan magnet dan transisi yang dapat terjadi.

Soal-soal

6.1 Buktikanlah

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

6.2 Dengan menggunakan persamaan (6.2.5) turunkanlah persamaan (6.2.7).

6.3 Dengan menggunakan persamaan (6.2.7) dan (6.2.10) turunkanlah persamaan (6.2.13).

6.4 Hitunglah harga rata-rata potensial yang dialami elektron dalam atom hidrogen pada: (i) keadaan dasar 1s, (ii) keadaan $2p_z$, dan (iii) keadaan 3s.

6.5 Hitunglah harga rata-rata r_{av} yang dialami elektron dalam atom hidrogen pada orbital-orbital: (i) 1s, (ii) 2s, (iii) $2p_z$, dan (iv) 3s.

6.6 Buktikanlah bahwa harga rata-rata r_{av} pada keadaan $\varphi_{n\ell m_\ell}$ adalah:

$$r_{av} = a_o \left[\frac{3}{2} n^2 - \frac{1}{2} \ell(\ell+1) \right]$$

6.7 Dengan rumusan peluang $P(r) = 4\pi r^2 |\varphi_{n\ell m_\ell}|^2$, tentukanlah jarak r di mana peluang mencapai maksimum untuk orbital-orbital: (i) 1s, (ii) 2s, (iii) $2p_z$, dan (iv) 3s.

6.8 Hitunglah koreksi relativitas terhadap tingkat-tingkat energi E_1 , E_2 dan E_3 dari atom hidrogen.

6.9 Nilai e/m_e bias ditentukan secara eksperimen melalui pengamatan efek Zeeman. Tentukanlah nilai tersebut jika separasi antara dua garis dalam medan 0.45 T adalah 6,29xGHz.

6.10 Tentukanlah frekuensi RF yang bias menginduksikan transisi spin elektron dari orientasi paralel menjadi antiparalel atau sebaliknya di dalam medan magnet 0,1 T.

6.11 Hitunglah komponen momen transisi dipole listrik $M^{(z)}$ untuk transisi: (i) dari orbital 3s ke orbital 1s, (ii) 3s ke $2p_z$, dan (iii) 3s ke $2p_x$.

6.12 Hitunglah komponen-komponen momen transisi dipole listrik $M^{(x)}$ dan $M^{(y)}$ dari orbital 2p ke orbital 1s.

BAB 7 SPIN ELEKTRON

Pengamatan yang lebih teliti terhadap beberapa garis spektra menunjukkan bahwa garis-garis itu sebenarnya tidak tunggal tetapi doublet. Contohnya, garis doublet dari natrium D pada 589,0 nm dan 589,6 nm. Sehubungan dengan kenyataan itu ada sesuatu yang belum masuk dalam pembahasan terdahulu. Karena kecilnya pecahan doublet itu, G.E.Uhlenbeck dan S.Goudsmit (1926) menyatakan bahwa elektron sendiri memiliki momentum sudut intrinsik. Momentum itu disebut momentum sudut spin yang berkaitan dengan suatu momen magnetik spin. Di pihak lain, dalam studi teori Kuantum Relativistik, Dirac mengemukakan keharusan adanya spin elektron bebas selain momentum sudut orbital.

7.1 Momentum Sudut Spin Elektron

Komponen momen magnetik spin sepanjang arah medan magnet statik hanya bisa mengambil dua harga yang mungkin. Jika dikaitkan dengan bilangan kuantum spin, maka bilangan itu haruslah $s = \pm \frac{1}{2}$ sehingga bilangan kuantum magnetik spin adalah $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Oleh sebab itu, diperkenalkan operator momentum sudut spin elektron $\hat{S}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_+, \hat{S}_-$ dan fungsi spin $|\alpha\rangle$ jika momen magnetiknya searah medan, dan $|\beta\rangle$ jika momen magnetiknya berlawanan arah medan. Kedua fungsi itu orthogonal satu sama lain dan sudah ternormalisasi:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (7.1.1)$$

Sifat-sifat operasi operator-operator spin adalah sebagai berikut.

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle; \\ \hat{S}_z |\beta\rangle &= -\frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle; \end{aligned} \quad (7.1.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ |\alpha\rangle &= 0; \quad \hat{S}_+ |\beta\rangle = \hbar |\alpha\rangle \\ \hat{S}_- |\alpha\rangle &= \hbar |\beta\rangle; \quad \hat{S}_- |\beta\rangle = 0. \end{aligned} \quad (7.1.3)$$

$$\hat{S}^2 \begin{cases} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{cases} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{cases} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{cases} \quad (7.1.4)$$

Hubungan antara operator-operator momentum sudut spin adalah sebagai berikut:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \hat{S}_k; \quad i, j, k = x, y, z \quad (7.1.5)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_j] = 0; \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_\pm] = 0 \quad (7.1.6)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_\pm] = \pm \hbar \hat{S}_\pm \quad (7.1.7)$$

$$[\hat{S}_+, \hat{S}_-] = 2\hbar\hat{S}_z \quad (7.1.8)$$

Kehadiran momentum sudut spin \vec{S} memaksa kita harus melakukan penjumlahan dengan momentum sudut \vec{L} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (7.1.9)$$

\vec{J} disebut momentum sudut total. Bilangan kuantum bagi sudut total adalah

$$j = \ell \pm s \quad (7.1.10)$$

sehingga harga-harga yang mungkin bagi bilangan kuantum j itu adalah

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (7.1.11)$$

dengan bilangan kuantum magnetiknya:

$$m_j = \pm j, \pm(j-1), \dots \quad (7.1.12)$$

Momen magnet spin tak dapat diturunkan sebagaimana momen magnet orbital; sebagai analogi (lihat persamaan (6.5.1)) dapat dituliskan

$$\vec{\mu}_S = -\frac{\beta_e}{\hbar} g_s \vec{S} \quad (7.7)(7.1.13)$$

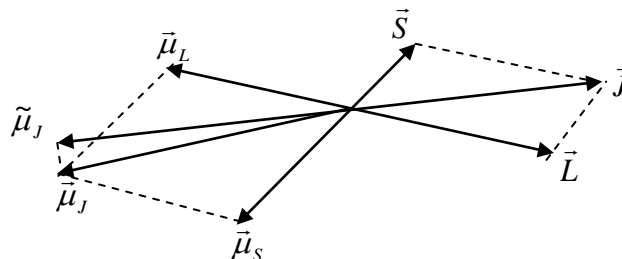
di mana g_s disebut faktor-g dari Lande yang besarnya 2,0024 untuk elektron bebas. Dengan itu maka momen magnet total adalah

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{\beta_e}{\hbar} (\vec{L} + g_s \vec{S}) \quad (7.1.14)$$

Dengan pembulatan $g_s=2$, maka

$$\vec{\mu}_J = -\frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) = -\frac{\beta_e}{\hbar} (\vec{J} + \vec{S}) \quad (7.1.15)$$

Jelas bahwa $\vec{\mu}_J$ dan \vec{J} berlawanan arah tapi tidak tepat pada satu garis seperti terlihat dalam Gb 7.1



Gb.7.1 Momen magnet total $\vec{\mu}_J$ dan \vec{J}

Untuk memperoleh yang segaris, maka diambil $\langle \vec{\mu}_J \rangle$ sebagai proyeksi $\vec{\mu}_J$ pada \vec{J} sehingga

$$\tilde{\mu}_J = \left(\frac{\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}}{J} \right) \frac{\vec{J}}{J} = -\frac{\beta_e}{\hbar} \frac{(\vec{J} + \vec{S}) \cdot \vec{J}}{J^2} \vec{J} = -\frac{\beta_e}{\hbar} g_J \vec{J} \quad (7.1.16)$$

dengan

$$g_J = \frac{(\vec{J} + \vec{S}) \cdot \vec{J}}{J^2} = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}. \quad (7.1.17)$$

Interaksi momen magnet total rata-rata dengan medan magnet adalah:

$$\hat{H}_B = -\tilde{\mu}_J \cdot \vec{B} = \frac{\beta_e}{\hbar} g_J B \hat{J}_z \quad (7.1.18)$$

Karena $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$, maka fungsi-fungsi eigen dari operator \hat{J}_z adalah

$$Y_{\ell m_\ell m_s} \equiv Y_{\ell m_\ell} \chi_{m_s}$$

sehingga

$$\hat{J}_z Y_{\ell m_\ell m_s} \equiv m_j \hbar Y_{\ell m_\ell m_s} \quad (7.1.19)$$

dengan

$$m_j = m_\ell + m_s \quad (7.1.20)$$

Selanjutnya, fungsi $\varphi_{n\ell m_\ell}$ harus dilengkapi dengan bilangan kuantum spin menjadi $\varphi_{n\ell m_\ell m_s}$.

Tinjau suatu atom hidrogen ditempatkan dalam medan magnet. Maka Hamiltonian lengkap dari elektron adalah $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_B$. Persamaan eigennya dengan fungsi $\varphi_{n\ell m_\ell m_s}$ adalah

$$\begin{aligned} \hat{H} \varphi_{n\ell m_\ell m_s} &= \hat{H}_0 \varphi_{n\ell m_\ell m_s} + \hat{H}_B \varphi_{n\ell m_\ell m_s} \\ &= E_n \varphi_{n\ell m_\ell m_s} + \frac{\beta_e B}{\hbar} g_J \hat{J}_z \varphi_{n\ell m_\ell m_s} \\ &= (E_n + \beta_e g_J B m_j) \varphi_{n\ell m_\ell m_s} \end{aligned} \quad (7.1.21)$$

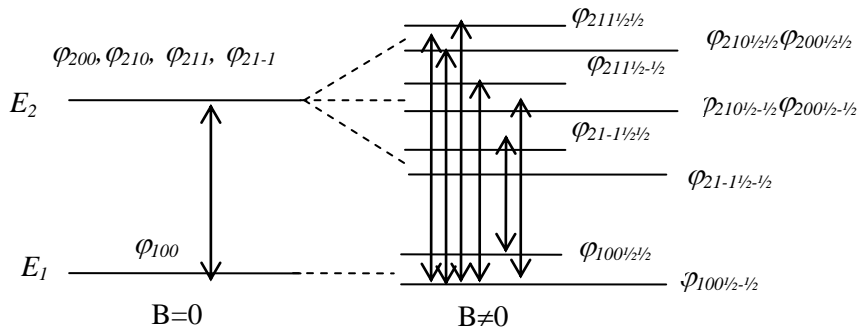
Jelaslah energi interaksi $\beta_e g_J B m_j$ merupakan tambahan atau pengurangan terhadap energi E_n . Inilah yang disebut efek Zeeman anomali.

Karena $m_j = m_\ell + m_s$, maka setiap harga m_ℓ akan pecah dua sesuai dengan dua harga dari $m_s = \pm 1/2$. Dengan demikian maka interaksi spin dengan medan magnet akan memecah dua setiap tingkat energi. Oleh sebab itu Gb.6.5 harus disempurnakan seperti Gb 7.7.

Syarat transisi pada persamaan (6.4.3) harus dilengkapi dengan

$$\Delta m_s = \pm 1. \quad (7.1.22)$$

Beda energi antara keadaan, $\varphi_{n\ell m_\ell \frac{1}{2}}$ dan $\varphi_{n\ell m_\ell \frac{1}{2} - \frac{1}{2}}$, adalah $\Delta E = \beta_e g_J B$. Untuk keadaan dasar di mana $n=1$, beda energi itu $\Delta E = \beta_e g_S B$.



Gb.7.7 Pemecahan tingkat energi dalam pengaruh medan magnet, transisi yang dapat terjadi dengan memperhitungkan spin elektron.

7.2 Interaksi Spin-Orbital

Momen magnet yang terinduksi oleh gerak orbital elektron dan momen magnet yang terinduksi oleh momentum sudut intrinsik (spin) elektron yang sama, berinteraksi dengan Hamiltonian

$$\hat{H}_{SL} = a \vec{S} \cdot \hat{L} \quad (7.2.1)$$

di mana

$$a = \frac{|E_n| Z^2 \alpha^2}{\hbar^2 n \ell (\ell + 1) (\ell + \frac{1}{2})} \quad (7.2.2)$$

Karena $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ maka $J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$. Persamaan (7.2.1) selanjutnya dapat dituliskan seperti

$$\hat{H}_{SL} = \frac{1}{2} a (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (7.2.3)$$

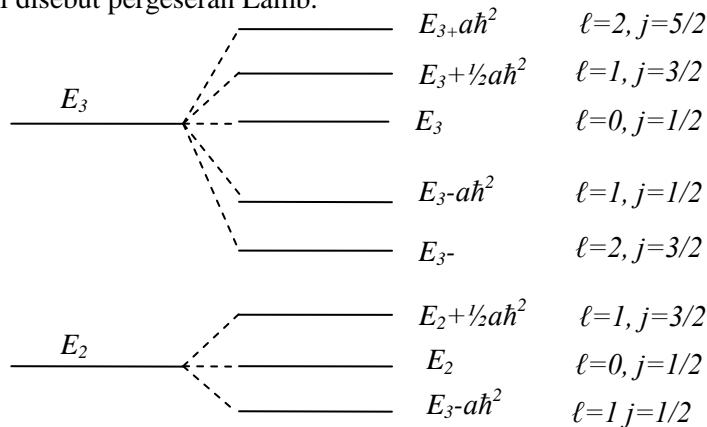
Dengan fungsi keadaan $\varphi_{n\ell m_\ell s m_s}$, interaksi itu memberikan tambahan energi terhadap elektron sebesar

$$E_{SL} = \frac{1}{2} a \hbar^2 [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] \quad (7.2.4)$$

Karena $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, maka $j = \ell \pm s$ sehingga ada dua harga E_{SL} :

$$\begin{aligned} E_{SL}^{(+)} &= \frac{1}{2} a \ell \hbar^2, \\ E_{SL}^{(-)} &= -\frac{1}{2} a (\ell + 1) \hbar^2. \end{aligned} \quad (7.2.5)$$

Untuk $n=3$ dan $n=2$, pemecahan tingkat energi karena interaksi spin-orbit diperlihatkan dalam Gb.7.2. Pemecahan seperti ini disebut pergeseran Lamb.



Gb.7.2 Pecahan tingkat energi karena interaksi spin-orbit.

7.3 Matriks-matriks Spin Pauli

Fungsi gelombang untuk elektron tunggal bisa dinyatakan sebagai fungsi dengan empat variable. Ketiga variable ruang x , y dan z adalah kontinu tetapi variable spin hanya bisa mengambil harga diskrit ± 1 . Jadi

$$\psi(x, y, z, \sigma_z) = \psi_+(x, y, z) \alpha(\sigma_z) + \psi_-(x, y, z) \beta(\sigma_z) \quad (7.3.1)$$

di mana $\alpha(\sigma_z)$ dan $\beta(\sigma_z)$ adalah fungsi-fungsi seperti

$$\begin{aligned} \alpha(1) &= 1; & \alpha(-1) &= 0 \\ \beta(1) &= 0; & \beta(-1) &= 1 \end{aligned} \quad (7.3.2)$$

$\psi_+(x, y, z)$ adalah komponen fungsi gelombang dengan koordinat spin $\sigma_z = 1$ dan $\psi_-(x, y, z)$ adalah komponen fungsi gelombang dengan koordinat spin $\sigma_z = -1$. Jika elektron berada pada keadaan yang didefinisikan oleh $\sigma_z = 1$ maka $\psi(x, y, z, \sigma_z) = \psi_+(x, y, z)$. Secara umum $\int |\psi_+|^2 d\tau$ adalah peluang untuk menemukan keadaan $\sigma_z = 1$. Harga-harga σ_z berkaitan dengan harga eigen dari operator \hat{s}_z .

Momentum spin tidak mempunyai operator diferensial. Tetapi suatu penulisan dalam bentuk matriks bisa dilakukan. Jika fungsi-fungsi eigen spin dinyatakan sebagai basis maka sembarang fungsi gelombang $\psi(x, y, z, \sigma_z)$ bisa dituliskan dalam vektor kolom

$$\begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z) \\ \psi_-(x, y, z) \end{pmatrix}$$

Normaisasi fungsi gelombang $\psi(x, y, z, \sigma_z)$ adalah

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_z} \int |\psi(x, y, z, \sigma_z)|^2 d\tau &= \sum_{\sigma_z} \int |\psi_+|^2 \alpha^2(\sigma_z) d\tau + \sum_{\sigma_z} \int |\psi_-|^2 \beta^2(\sigma_z) d\tau \\ &+ \sum_{\sigma_z} \int (\psi_+ \psi_- + \psi_- \psi_+) \alpha(\sigma_z) \beta(\sigma_z) d\tau = 1 \end{aligned}$$

di mana penjumlahan dilakukan terhadap $\sigma_z = \pm 1$. Dari persamaan (7.51b) maka

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_z} \alpha(\sigma_z) \beta(\sigma_z) &= 0 \\ \sum_{\sigma_z} \alpha^2(\sigma_z) &= \sum_{\sigma_z} \beta^2(\sigma_z) = 1 \\ \int (|\psi_+(x, y, x)|^2 + |\psi_-(x, y, z)|^2) d\tau &= 1 \end{aligned} \quad (7.3.3)$$

di mana $\int |\psi_+(x, y, x)|^2 d\tau = 1$ adalah peluang menemukan komponen-z dari spin sama dengan $\hbar/2$, dan $\int |\psi_-(x, y, x)|^2 d\tau = 1$ adalah peluang menemukan komponen-z dari spin sama dengan $-\hbar/2$.

Vektor-vektor kolom yang merepresentasikan $\alpha(\sigma_z)$ dan $\beta(\sigma_z)$ masing-masing adalah

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7.3.4)$$

Di lain pihak, matriks-matriks yang merepresentasikan operator-operator spin \hat{s}_x, \hat{s}_y dan \hat{s}_z agar memenuhi sifat komutasi adalah

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.3.5)$$

Matriks operator spin di atas dapat dituliskan sebagai

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2}\hbar \hat{\sigma}_x; \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2}\hbar \hat{\sigma}_y; \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2}\hbar \hat{\sigma}_z \quad (7.3.6)$$

dengan

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.3.7)$$

Operator-operator inilah yang disebut matriks-matriks spin Pauli. Sifat komutasi dalam persamaan (7.1.5-8) tetap dipenuhi.

7.4 Persamaan Klein-Gordon dan Dirac

Persamaan Schrödinger untuk partikel bebas didasarkan pada hubungan $E=p^2/2m$. Dalam teori relativitas khusus energi diungkapkan seperti

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (7.4.1)$$

Dalam bentuk Hamiltonian, ini dapat dituliskan seperti

$$\begin{aligned} \hat{H}^2 &= (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) c^2 + m_0^2 c^4 \\ &= -c^2 \hbar^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4 \end{aligned} \quad (7.4.2)$$

Inilah yang disebut Hamiltonian relativistik. Karena $\hat{H} \equiv i\hbar \partial / \partial t$ maka harus dipenuhi

$$\hat{H}^2 \psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (7.4.3)$$

Substitusi persamaan (7.4.2) ke (7.4.3) memberikan

$$(-c^2 \hbar^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4) \psi = -\hbar^2 \partial^2 \psi / \partial t^2$$

atau

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \psi = \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi \quad (7.4.4)$$

Persamaan ini pertama kali dikemukakan oleh Schrödinger (1926) sebelum dia menemukan persamaan Schrödinger yang non-relativistik, tetapi karena tidak sesuai dengan spektrum atom hidrogen persamaan di atas tidak mendapat perhatian. Kemudian Klein dan Gordon mendalami persamaan itu, dan selanjutnya disebut persamaan Klein-Gordon.

Berdasarkan persamaan (7.4.2), Dirac mengusulkan operator Hamiltonian



Paul A. M. Dirac
(1902-1984)
Nobel Fisika 1933

$$\hat{H} = c(\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z + \beta mc) \quad (7.4.5)$$

di mana α_i dan β tidak bergantung pada posisi, momentum dan waktu. Kuadrat dari Hamiltonian ini adalah

$$c^2(\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z + \beta mc)^2 = (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)c^2 + m_0^2 c^2$$

yang harus sama dengan persamaan (7.4.2). Dari persamaan ini diperoleh

$$\beta^2 = \alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = 1 \quad (7.4.6)$$

dan berlaku antikomutasi

$$\begin{aligned} \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i &= 0 \\ \alpha_i \beta + \beta \alpha_i &= 0 \quad i, j = x, y, z \end{aligned} \quad (7.4.7)$$

Karena tidak komut, maka semua α_i dan β bukan besaran sederhana. Besaran-besaran itu haruslah operator dan bisa dituliskan dalam bentuk matriks $\hat{\alpha}_i$ ($i=x,y,z$) dan $\hat{\beta}$. Jadi Hamiltonian (7.4.5) bisa ditulis seperti

$$\hat{H} = -i\hbar \hat{\alpha} \cdot \nabla + \hat{\beta} m_0 c^2 \quad (7.4.8)$$

Persamaan Schrödinger bergantung waktu: $\hat{H}\psi = i\hbar \partial\psi / \partial t$, dapat dituliskan sebagai berikut

$$\left(-i\hbar \hat{\alpha} \cdot \nabla + \hat{\beta} m_0 c \right) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (7.4.9)$$

Inilah persamaan Dirac untuk partikel bebas. Karena Hamiltonian harus hermitian, maka $\hat{\alpha}$ dan $\hat{\beta}$ harus juga hermitian. Matriks hermitian yang dapat memenuhi persamaan (7.4.9) hanya bisa diperoleh paling tidak berukuran 4x4. Salah satu pilihan untuk mendiagonalisasikan $\hat{\beta}$ adalah

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & -\hat{I} \end{pmatrix} \quad (7.4.10)$$

dan selanjutnya

$$\hat{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix} \quad (7.4.11)$$

$$\hat{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} \quad (7.4.12)$$

$$\hat{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix} \quad (7.4.13)$$

Dalam persamaan (7.4.11), $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ adalah matriks-matriks spin Pauli dalam persamaan (7.3.7). Pemilihan matriks-matriks seperti dalam persamaan (7.4.11-13) diungkapkan dalam ruang ini dengan matriks kolom

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}, t) \\ \varphi_2(\vec{r}, t) \\ \varphi_3(\vec{r}, t) \\ \varphi_4(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \quad (7.4.15)$$

Fungsi $\varphi_i(\vec{r}, t)$ adalah komponen dari fungsi gelombang di dalam ‘ruang spinor’ dan persamaan Dirac (7.4.10) ekuivalen untuk ke-empat $\varphi_i(\vec{r}, t)$. Setiap komponen secara terpisah memenuhi persamaan Klein-Gordon (7.4.4).

7.5 Solusi Gelombang Bidang

Persamaan Dirac (7.4.9) mempunyai solusi gelombang datar

$$\varphi_j(\vec{r}, t) = a_j e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - Et/\hbar)}; \quad j = 1, \dots, 4 \quad (7.5.1)$$

dengan a_j adalah kostanta, dan $\vec{k} \cdot \vec{r} = k_x x + k_y y + k_z z$. Substitusi ke persamaan Dirac (7.4.9) dan menggunakan persamaan (7.4.10) dan (7.4.11) akan menghasilkan

$$\left\{ -i\hbar \left[\begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} + \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y} + \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \right] + \begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & \hat{I} \end{pmatrix} m_0 c^2 \right\} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix} = -\frac{E}{\hbar} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} (m_0 c^2 - E) & 0 & c\hbar k_z & c\hbar(k_x - ik_y) \\ 0 & (m_0 c^2 - E) & c\hbar(k_x + ik_y) & -c\hbar k_z \\ c\hbar k_z & c\hbar(k_x - ik_y) & -(m_0 c^2 + E) & 0 \\ c\hbar(k_x + ik_y) & -c\hbar k_z & 0 & -(m_0 c^2 + E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (7.5.2)$$

Untuk solusi non-trivial, determinan koefisien-koefisien harus nol,

$$E^2 - m_0^2 c^4 - c^2 \hbar^2 k^2 = 0 \quad (7.5.3)$$

Jadi ada dua harga energi,

$$E_+ = +\sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 \hbar^2 k^2} \quad (7.5.4)$$

$$E_- = -\sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 \hbar^2 k^2}$$

Untuk E_+ diperoleh dua solusi bebas linier, yakni

$$a_1 = 1, \quad a_2 = 0; \quad a_3 = \frac{c\hbar k_z}{m_0 c^2 - E_+}; \quad a_4 = \frac{c\hbar(k_x + ik_y)}{m_0 c^2 + E_+} \quad (7.5.5)$$

$$a_1 = 0; \quad a_2 = 1; \quad a_3 = \frac{c\hbar(k_x - ik_y)}{m_0 c^2 + E_+}; \quad a_4 = \frac{-c\hbar k_z}{m_0 c^2 + E_+}$$

Untuk E_- diperoleh dua solusi bebas linier, yakni

$$a_1 = \frac{-c\hbar k_z}{m_0 c^2 - E_-}; \quad a_2 = \frac{-c\hbar(k_x + ik_y)}{m_0 c^2 - E_-}; \quad a_3 = 1; \quad a_4 = 0 \quad (7.5.6)$$

$$a_1 = \frac{-c\hbar(k_x - ik_y)}{m_0 c^2 - E_-}; \quad a_2 = \frac{c\hbar k_z}{m_0 c^2 - E_-}; \quad a_3 = 0; \quad a_4 = 1$$

Dalam batas non-relativistik $E_+ = m_0 c^2$ dan $E_- = -m_0 c^2$ membentuk gap energi. Tetapi energi negatif bisa dilupakan karena secara klasik energi partikel hanya bisa berubah secara

kontinu. Tidak demikian halnya dalam kuantum; energi partikel bisa berubah secara tidak kontinu.

Dalam keadaan stasioner, kebergantungan waktu dari $\psi(\vec{r}, t)$ bisa dipisahkan dari bagian ruangnya dengan menuliskan

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (7.5.7)$$

di mana $\phi(\vec{r})$ tetap sebagai matriks kolom 4-komponen.

7.6 Teori Spin Dirac

Momentum sudut suatu partikel bebas diharapkan kekal. Tetapi dapat ditunjukkan bahwa momentum sudut bukan konstanta gerak. Dalam ungkapan matriks operator dari komponen-z dari omentum sudut adalah

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \hat{I} \quad (7.6.1)$$

di mana \hat{I} adalah unit matriks 4x4. Persamaan (7.4.9) adalah Hamiltonian Dirac untuk patikel bebas. Komutator antara \hat{H} dan \hat{L}_z adalah

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{L}_z] &= \left[\left(-i\hbar \hat{\alpha} \times \nabla + \hat{\beta} m_0 c^2 \right), -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \hat{I} \right] \\ &= -\hbar^2 c \left(\hat{\alpha}_x \frac{\partial}{\partial y} - \hat{\alpha}_y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= -\hbar^2 c (\vec{\alpha} \times \nabla)_z \end{aligned} \quad (7.6.2)$$

$\hat{\beta}$ bisa hilang dari hasil komutasi karena $\hat{\beta}$ adalah matriks diagonal seperti diperlihatkan dalam persamaan (7.4.10). Karena $[\hat{H}, \hat{L}_z] \neq 0$ maka \hat{L}_z bukan konstanta gerak. Dalam tinjauan non-relativistik $\hat{\alpha} = 0$ sehingga $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Bentuk umum dari persamaan (7.6.2) adalah

$$[\hat{H}, \hat{L}] = -\hbar^2 c (\vec{\alpha} \times \nabla) \quad (7.6.3)$$

Selanjutnya defenisikan

$$\hat{\sigma}'_z = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix} \quad (7.6.4)$$

Komutator

$$[\hat{H}, \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}'_z] = \hbar^2 c (\vec{\alpha} \times \nabla)_z \quad (7.6.5)$$

Demikian pula, dengan mendefenisikan

$$\hat{\sigma}'_x = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}'_y = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_y & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_y \end{pmatrix} \quad (7.6.6)$$

akan diperoleh komponen-x dan -y

$$\left[\hat{H}, \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}'_i \right] = \hbar^2 c (\vec{\alpha} \times \nabla)_i; \quad i = x, y \quad (7.6.7)$$

Jadi secara lengkap dipenuhi

$$\left[\hat{H}, \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}' \right] = \hbar^2 c (\vec{\alpha} \times \nabla) \quad (7.6.8)$$

di mana $\hat{\sigma}'$ mempunyai komponen $\hat{\sigma}'_x, \hat{\sigma}'_y, \hat{\sigma}'_z$.

Sekarang, dengan menggabungkan persamaan (7.6.3) dan (7.6.8) diperoleh

$$\left[\hat{H}, \hat{L} + \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}' \right] = \left[\hat{H}, \hat{L} \right] + \left[\hat{H}, \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}' \right] = 0 \quad (7.6.9)$$

Karena komut dengan Hamiltonian maka momentum sudut total $\hat{L} + \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}'$ adalah suatu konstanta gerak dari partikel bebas.

Jika dianalogikan dengan teori spin Pauli, maka dapat didefinisikan operator spin

$$\hat{S}' = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}' \quad (7.6.10)$$

sehingga momentum sudut total

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}' \quad (7.6.11)$$

Hasil teori Dirac ini sesuai dengan persamaan (7.1.9) yang berbasis eksperimen.

Operator-operator $\hat{\sigma}'_x, \hat{\sigma}'_y, \hat{\sigma}'_z$ mempunyai harga-harga eigen ± 1 yang berkaitan dengan harga-harga eigen $\pm \hbar/2$ dari operator spin $\hat{S}'_x, \hat{S}'_y, \hat{S}'_z$. Persamaan Dirac menggambarkan spin dalam arah tertentu hanya bisa mengambil harga $\pm \hbar/2$; elektron memiliki spin $1/2$.

Tinjaulah kembali gelombang datar yang telah dikemukakan dalam paragraf 7.5. Dalam batas non-relativistik, untuk E_+ dekati a_3 dan a_4 sama dengan nol dalam persamaan (7.5.5). Maka diperoleh dua solusi dalam bentuk vektor

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{dan} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Kedua solusi ini bersama-sama merupakan vektor eigen dari operator spin \hat{S}'_z dengan harga eigen $+\hbar/2$ dan $-\hbar/2$. Ini bukan vektor eigen dari \hat{S}'_x dan \hat{S}'_y karena keduanya tidak komut dengan \hat{S}'_z . Dengan cara yang sama pula, untuk E_- dekati a_1 dan a_2 sama dengan nol, akan diperoleh dua buah vektor

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ dan } \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

yang serentak merupakan vektor eigen dari operator spin \hat{S}_z dengan harga eigen $+\hbar/2$ dan $-\hbar/2$.

7.7 Partikel Dirac dalam Medan EM

Rumusan Hamiltonian relativistik untuk partikel bebas adalah persamaan (7.4.2). Jika partikel dikenakan medan EM, maka operator \hat{H} harus ditambah potensial scalar dari medan listrik dan momentum \hat{p} harus ditambah potensial vektor dari medan magnet,

$$(\hat{H} + e\phi)^2 = \left[(\hat{p}_x + eA_x)^2 + (\hat{p}_y + eA_y)^2 + (\hat{p}_z + eA_z)^2 \right] c^2 + m_0^2 c^4 \quad (7.7.1)$$

Dengan mengganti $\hat{H} \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$ dan $\hat{p}_\alpha \rightarrow i\hbar\partial/\partial\alpha$; $\alpha = x, y, z$ maka

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + e\phi \right)^2 \psi = c^2 \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + eA_x \right)^2 + \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial y} + eA_y \right)^2 + \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial z} + eA_z \right)^2 + m_0^2 c^2 \right] \psi \quad (7.7.2)$$

Ini adalah persamaan Klein-Gordon untuk partikel bermuatan $-e$ di dalam medan EM.

Persamaan Dirac (7.4.9) adalah untuk partikel bebas. Untuk partikel bermuatan $-e$ dalam medan EM adalah

$$\left[i\hbar \hat{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial t} + e\phi \hat{1} - c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla + e\vec{A}) - \hat{\beta} m_0 c^2 \right] \psi = 0 \quad (7.7.3)$$

Untuk menemukan keadaan stasioner dari persamaan Dirac, misalkan

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

maka

$$\left[\hat{1}E + e\phi \hat{1} - c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla + e\vec{A}) - \hat{\beta} m_0 c^2 \right] \varphi = 0 \quad (7.7.4)$$

Telah dikemukakan di atas bahwa dalam pendekatan non-relativistik, fungsi gelombang Dirac yang 4-komponen itu bisa dibagi menjadi komponen besar dan kecil. Dengan pendekatan itu, misalkan

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \chi_l \\ \chi_s \end{pmatrix}$$

dengan χ_l dan χ_s masing-masing vektor kolom dua-dimensi. Substitusi ke persamaan (7.7.4):

$$\begin{aligned}\hat{I}(E + e\phi - m_0c^2)\chi_l - c\hat{\alpha}\cdot(-i\hbar\nabla + e\vec{A})\chi_s &= 0 \\ \hat{I}(E + e\phi - m_0c^2)\chi_s - c\hat{\alpha}\cdot(-i\hbar\nabla + e\vec{A})\chi_l &= 0\end{aligned}\quad (7.7.5)$$

Misalkan solusi untuk energi positif dengan $E = m_0c^2 + E'$ di mana E' diperoleh melalui eliminasi χ_s dari persamaan (7.7.5), yakni melalui

$$\left\{ c^2 \frac{[\hat{\sigma}\cdot(-i\hbar\nabla + e\vec{A})]^2}{2m_0c^2 + E' + e\phi} - e\phi\hat{I} \right\} \chi_l = E' \hat{I}\chi_l \quad (7.7.6)$$

Dalam pendekatan non-relativistik energi kinetik kecil dan jika medannya lemah maka $E' \ll m_0c^2$ dan $e\phi \ll m_0c^2$ maka

$$\frac{1}{2m_0c^2 + E' + e\phi} \approx \frac{1}{2m_0c^2} \left(1 - \frac{E' + e\phi}{2m_0c^2} + \dots \right)$$

sehingga persamaan (7.7.6) menjadi

$$\left\{ \frac{1}{2m_0} [\hat{\sigma}\cdot(-i\hbar\nabla + e\vec{A})]^2 - e\phi\hat{I} \right\} \chi_l = E' \hat{I}\chi_l \quad (7.7.7)$$

Ini adalah persamaan dua-komponen dan memberikan solusi bagi χ_l .

Dalam pendekatan non-relativistik ini, besarnya momentum adalah m_0v di mana v adalah kecepatan elektron; persamaan kedua dari persamaan (7.7.5) menjadi

$$\chi_s \approx \frac{v}{2c} \chi_l$$

Penguraian suku pertama dari fihak kiri dalam persamaan (7.7.7) adalah

$$\begin{aligned}[\vec{\sigma}\cdot(-i\hbar\nabla + e\vec{A})]^2 &= \hat{I}(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 + i\vec{\sigma}\cdot(-i\hbar\nabla + e\vec{A}) \times (-i\hbar\nabla + e\vec{A}) \\ &= \hat{I}(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 + e\hbar\vec{\sigma}\cdot\nabla \times \vec{A} \\ &= \hat{I}(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 + e\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{B}\end{aligned}\quad (7.7.8)$$

di mana medan magnet $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$. Jadi, persamaan (7.7.7) menjadi

$$\left[\frac{1}{2m_0} \hat{I}(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 - e\phi\hat{I} + \frac{e\hbar}{2m_0} \vec{\sigma}\cdot\vec{B} \right] \chi_l = E' \hat{I}\chi_l \quad (7.7.9)$$

Inilah persamaan yang disarankan oleh Pauli untuk elektron. Suku ketiga di fihak kiri persamaan (7.7.9) memperlihatkan adanya momen magnetik elektron

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e\hbar}{2m_0} \vec{\sigma} \quad (7.7.10)$$

7.8 Positron

Solusi energi positif dari persamaan Dirac (7.7.3) berkorespondensi dengan suatu partikel bermuatan (elektron) biasa. Keadaan berenergi negatif hanya teramati jika keadaan itu kosong. Suatu keadaan berenergi negatif berkaitan dengan suatu partikel dengan muatan negatif dan massa negatif. Akibatnya, keadaan berenergi negatif muncul sebagai suatu partikel dengan muatan positif dan massa positif. Partikel ‘anti partikel’ ini muncul sebagai suatu lubang di dalam ‘lautan’ keadaan-keadaan berenergi negatif yang terisi. Energi anti-partikel adalah positif karena ia dikaitkan dengan energi yang diperlukan untuk menarik partikel bermuatan negatif keluar dari keadaan berenergi negatif.

Untuk menghubungkan elektron dan anti-partikelnya, digunakan persamaan Dirac pada elektron bermuatan $-e$ dan massa m_0 dalam medan EM,

$$\left[i\hbar \hat{I} \frac{\partial \psi}{\partial t} + e\phi \hat{I} - c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar \nabla + e\vec{A}) - \hat{\beta} m_0 c^2 \right] \psi = 0 \quad (7.8.1)$$

Untuk itu perlu memilih representasi di mana matriks-matriks $\hat{\alpha}$ semuanya ril dan $\hat{\beta}$ imajiner. Suatu pilihan yang memenuhi persyaratan dalam persamaan (7.4.6-7) adalah $\hat{\alpha}_x$ dan $\hat{\alpha}_z$ sama dengan (7.4.11-13) dan pertukarkan $\hat{\alpha}_y$ dan $\hat{\beta}$. Jadi

$$\alpha_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & -\hat{I} \end{pmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix}$$

Dengan pemilihan itu, ambillah kompleks konjugat dari persamaan (7.8.1) yakni

$$-\left[i\hbar\hat{\mathbf{I}}\frac{\partial\psi}{\partial t} + (-e)\phi\hat{\mathbf{I}} - c\hat{\alpha}\cdot(-i\hbar\nabla + (-e)\vec{A}) - \hat{\beta}m_0c^2 \right]\psi^* = 0 \quad (7.8.2)$$

Jika di dalam persamaan (7.8.1) ψ menggambarkan suatu elektron dengan muatan $-e$, maka ψ^* menggambarkan partikel dengan massa yang sama tetapi dengan muatan $+e$.

Untuk keadaan stasioner, persamaan Dirac untuk elektron dengan energi E adalah

$$\left[\hat{\mathbf{I}}E + e\phi\hat{\mathbf{I}} - c\hat{\alpha}\cdot(-i\hbar\nabla + e\vec{A}) - \hat{\beta}m_0c^2 \right]\psi = 0 \quad (7.8.3)$$

yang kompleks konjugatnya

$$-\left[\hat{\mathbf{I}}(-E) + (-e)\phi\hat{\mathbf{I}} - c\hat{\alpha}\cdot(-i\hbar\nabla + (-e)\vec{A}) - \hat{\beta}m_0c^2 \right]\psi = 0 \quad (7.8.4)$$

Jika dalam persamaan (7.54) ψ menggambarkan suatu elektron dengan energi $E < 0$ dan ψ^* menggambarkan suatu muatan positif dengan energi $E > 0$. Elektron dan anti-partikelnya muncul simetris dalam teori. Pasangan persamaan (7.8.3) dan (7.8.4) harus dipandang bersama-sama dan solusi-solusi energi negatif dari yang satu berkorespondensi dengan solusi-solusi energi positif dari yang lain. Dari pembahasan ini terlihat bahwa elektron dan anti-partikelnya mempunyai massa dan spin yang sama, hanya berbeda pada tanda muatannya. Anti-partikel elektron (positron) ditemukan secara eksperimen oleh C.D. Anderson pada 1932.

Telah teramati bahwa positron selalu muncul sebagai suatu pasangan bersama dengan elektron dan energi sebesar $2m_0c^2$ diserap dalam penciptaan pasangan. Hal ini hanya bisa dijelaskan jika dalam pembentukan pasangan sebuah elektron mesti dieksitasikan dari keadaan berenergi negatif melalui gap energi sebesar $2m_0c^2$. Kekosongan 'lubang' menyatakan dirinya sebagai positron, dan elektron di keadaan berenergi positif berkelakuan sebagai elektron biasa. Proses sebaliknya berlangsung ketika satu elektron jatuh ke dalam suatu keadaan berenergi negatif yang tak ditempati. Ini berlangsung jika anihilasi elektron-positron, dan saat itu energi dilepaskan sebagai foton. .

Soal-soal

- 7.1 Buktikanlah bahwa matriks dalam persamaan (7.3.5) memenuhi hubungan komutasi dalam persamaan (7.1.2). Tunjukkan bahwa matriks-matriks \hat{s}_x dan \hat{s}_y mempunyai nilai eigen $\pm \hbar/2$. Selanjutnya tunjukkanlah bahwa matriks \hat{s}^2 adalah

$$\frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}.$$

- 7.2 Definisikan operator-operator sebagai berikut: $\hat{\alpha} = 2\hat{s}_x / i\hbar$, $\hat{\beta} = 2\hat{s}_y / i\hbar$, dan $\hat{\gamma} = 2\hat{s}_z / i\hbar$. Dengan persamaan (7.3.5) tunjukkan bahwa $\hat{\alpha}^2 = \hat{\beta}^2 = \hat{\gamma}^2 = -1$; dan selanjutnya $\hat{\alpha}\hat{\beta} = -\hat{\beta}\hat{\alpha} = \hat{\gamma}$, $\hat{\beta}\hat{\gamma} = -\hat{\gamma}\hat{\beta} = \hat{\alpha}$ dan $\hat{\gamma}\hat{\alpha} = -\hat{\alpha}\hat{\gamma} = \hat{\beta}$.

- 7.3 Tinjaulah matriks spin Pauli dalam persamaan ((7.3.7)). Buktikanlah $\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1$; dan komutator $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z$. Lakukan pula untuk komutator lainnya. Bandingkan hasil ini dengan hasil soal nomor 2.

- 7.4 Tunjukkan bahwa matriks-matriks Dirac $\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z$ dan $\hat{\beta}$ adalah hermitian dan uniter. Tunjukkan bahwa ke-empat matriks mempunyai harga eigen ± 1 .

- 7.5 Tegaskanlah bahwa operator total momentum sudut dalam persamaan (7.50) komut dengan Hamiltonian untuk suatu partikel Dirac dalam suatu medan sentral.

- 7.6 Jika \vec{A} dan \vec{B} adalah vektor-vektor operator matriks yang komut dengan matriks-matriks spin Pauli, tunjukkanlah $(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$.

BAB 8 GANGGUAN BEBAS-WAKTU

Dalam bab-bab yang lalu telah dikemukakan beberapa bentuk potensial di mana persamaan Schrödinger dapat diselesaikan secara eksak, dan oleh sebab itu fungsi-fungsi eigen dan tingkat-tingkat energi bersangkutan dapat ditentukan. Dalam banyak masalah meskipun Hamiltonian sistem sudah diketahui, persamaan itu tidak bisa diselesaikan, misalnya karena adanya gangguan medan luar atau karena adanya interaksi elektron-elektron. Untuk menangani masalah seperti itu terpaksa harus menggunakan teori gangguan.

Dalam bab ini akan dibahas dua macam gangguan, (i) gangguan tak bergantung waktu, dan (ii) gangguan bergantung waktu. Gangguan tak bergantung waktu terdiri atas gangguan untuk sistem tak berdegenerasi dan gangguan untuk sistem berdegenerasi. Gangguan yang bergantung waktu menyebabkan elektron dapat bertransisi antara dua keadaan.

Selain itu akan dibahas pula metoda variasi. Metoda ini dipakai untuk menentukan fungsi gelombang suatu sistem. Untuk itu diperlukan fungsi coba-coba yang memiliki parameter tertentu sehingga mendekati fungsi sebenarnya. Dengan fungsi itu energi rata-rata sistem ditentukan dengan cara variasi terhadap parameter di dalam fungsi tersebut.

8.1 Gangguan pada Sistem Tak Berdegenerasi

Andaikan pada awalnya sistem memiliki Hamiltonian $\hat{H}^{(0)}$ dengan fungsi-fungsi eigen ortonormal $\{\varphi_n^{(0)}\}$ yang telah diketahui:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(0)}\varphi_n^{(0)} &= E_n^{(0)}\varphi_n^{(0)} \\ \int \varphi_n^{(0)*}\varphi_m^{(0)}dV &= \delta_{nm}\end{aligned}\tag{8.1.1}$$

Karena sesuatu sebab, andaikan Hamiltonian sistem mendapat tambahan, misalnya \hat{G} yang merupakan gangguan terhadap sistem. Dalam aproksimasi ini harus dipenuhi $\hat{G} \ll \hat{H}^{(0)}$. Total Hamiltonian adalah:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \gamma\hat{G};\tag{8.1.2}$$

di mana γ disebut parameter ekspansi yang berguna untuk menetapkan order gangguan.

Misalkanlah $\{\varphi_n\}$ adalah fungsi-fungsi eigen dari Hamiltonian total \hat{H} , sehingga

$$\hat{H}\varphi_n = (\hat{H}^{(0)} + \gamma\hat{G})\varphi_n = E_n\varphi_n\tag{8.1.3}$$

Karena cukup kecil, maka gangguan \hat{G} hanya akan menimbulkan perubahan kecil baik pada $\varphi_n^{(0)}$ maupun pada $E_n^{(0)}$. Untuk memperoleh koreksi, dilakukan ekspansi sebagai berikut:

$$\begin{aligned}\varphi_n &= \varphi_n^{(0)} + \sum_{m=1} \gamma^m \varphi_n^{(m)} \\ E_n &= E_n^{(0)} + \sum_{m=1} \gamma^m \varepsilon_n^{(m)}\end{aligned}\tag{8.1.4}$$

di mana superskript m menyatakan order koreksi atau tingkat ketelitian baik terhadap fungsi $\varphi_n^{(0)}$ maupun energi $E_n^{(0)}$. Setiap $\phi^{(m)}$ dan setiap $\varepsilon^{(m)}$ tidak bergantung pada γ , dan setiap $\phi^{(m)}$ dipilih orthogonal terhadap $\varphi_n^{(0)}$. Jika dipilih $\gamma=0$, persamaan ini identik dengan persamaan (8.1.1) di mana $\varphi_n = \varphi_n^{(0)}$ dan $E_n = E_n^{(0)}$; ini disebut aproksimasi order-0. Agar lebih teliti, kita harus meningkatkan koreksi dengan order lebih tinggi misalnya order-1; untuk itu kita harus mempertahankan dua suku pertama dari persamaan (8.1.4) dan kalau lebih tinggi lagi misalnya hingga order-2, kita harus mempertahankan tiga suku pertama dari persamaan (8.1.4).

Substitusi persamaan (8.1.4) ke persamaan (8.1.3) akan menghasilkan:

$$\begin{aligned} H^{(0)}[\varphi_n^{(0)} + \sum_{m=1} \gamma^m \phi_n^{(m)}] + \gamma \hat{G}[\varphi_n^{(0)} + \sum_{m=1} \gamma^m \phi_n^{(m)}] \\ = [E_n^{(0)} + \sum_{m=1} \gamma^m \varepsilon_n^{(m)}][\varphi_n^{(0)} + \sum_{m=1} \gamma^m \phi_n^{(m)}] \end{aligned} \quad (8.1.5)$$

Dengan mempersamakan koefisien-koefisien dalam persamaan (8.1.5) diperoleh persamaan berikut:

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\varphi_n^{(0)} = 0 \quad (8.1.6a)$$

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\phi_n^{(1)} = -\hat{G}\varphi_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)}\varphi_n^{(0)} \quad (8.1.6b)$$

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\phi_n^{(2)} = -\hat{G}\phi_n^{(1)} + \varepsilon_n^{(2)}\varphi_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)}\phi_n^{(1)} \quad (8.1.6c)$$

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\phi_n^{(3)} = -\hat{G}\phi_n^{(2)} + \varepsilon_n^{(3)}\varphi_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(2)}\phi_n^{(1)} + \varepsilon_n^{(1)}\phi_n^{(2)}. \quad (8.1.6d)$$

Persamaan (8.1.6a) sama dengan persamaan (8.1.1).

Andaikan kita ingin melakukan aproksimasi hingga koreksi order-1; artinya kita ingin menentukan $\phi_n^{(1)}$ dan $\varepsilon_n^{(1)}$. Untuk itu kalikan persamaan (8.6b) dari kiri dengan $\varphi_n^{(0)*}$ lalu diintegral:

$$\int \varphi_n^{(0)*} [H^{(0)} - E_n^{(0)}]\phi_n^{(1)} dv = -G_{nn} + \varepsilon_n^{(1)} \quad (8.1.7a)$$

dengan

$$G_{nn} = \int \varphi_n^{(0)*} \hat{G}\varphi_n^{(0)} dv \quad (8.1.7b)$$

Karena sifat hermitian dari $\hat{H}^{(0)}$ maka integral sebelah kiri dari persamaan (8.1.7a) adalah:

$$\int \varphi_n^{(0)*} [H^{(0)} - E_n^{(0)}]\phi_n^{(1)} dv = \int \{[H^{(0)} - E_n^{(0)}]\varphi_n^{(0)}\}^* \phi_n^{(1)} dv = 0.$$

Jadi, koreksi order-1 bagi energi adalah:

$$\varepsilon_n^{(1)} = G_{nn} \quad (8.1.8)$$

Koreksi order-1 bagi fungsi memerlukan pendefinisian $\phi_n^{(1)}$ sebagai fungsi yang orthogonal dengan

semua $\varphi_m^{(0)}$ di mana $m \neq n$:

$$\phi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_{nm} \varphi_m^{(0)} \quad (8.1.9)$$

Substitusi ke persamaan (8.1.6b) menghasilkan

$$\sum_{m \neq n} c_{nm} [\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] \varphi_m^{(0)} = -\hat{G} \varphi_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)} \varphi_n^{(0)}$$

atau

$$\sum_{m \neq n} c_{nm} [E_m^{(0)} - E_n^{(0)}] \varphi_m^{(0)} = -\hat{G} \varphi_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)} \varphi_n^{(0)}$$

Jika dari kiri dikali dengan $\varphi_k^{(0)*}$, di mana $k \neq n$, lalu diintegral, akan diperoleh

$$\sum_{m \neq n} c_{nm} [E_m^{(0)} - E_n^{(0)}] \delta_{km} = -G_{kn} + \varepsilon_n^{(1)} \delta_{kn}.$$

Fihak kiri mempunyai harga jika $m=k$, sedangkan suku kedua sebelah kanan sama dengan nol karena $k \neq n$. Jadi,

$$c_{nk} [E_k^{(0)} - E_n^{(0)}] = -G_{kn}$$

atau

$$c_{nk} = \frac{G_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}; \quad k \neq n \quad (8.1.10a)$$

di mana

$$G_{kn} = \int \varphi_k^{(0)*} \hat{G} \varphi_n^{(0)} dV \quad (8.1.10b)$$

adalah elemen matriks dari \hat{G} dengan basis $\{\varphi_n^{(0)}\}$. Jadi, koreksi order-1 bagi fungsi $\varphi_n^{(0)}$ seperti ditunjukkan dalam persamaan (8.9) adalah

$$\phi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{G_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \varphi_k^{(0)} \quad (8.1.11)$$

Dari persamaan (8.1.4), (8.1.8) dan (8.1.11), aproksimasi hingga koreksi order-1 untuk fungsi dan energi adalah:

$$\varphi_n = \varphi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{G_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \varphi_k^{(0)} \quad (8.1.12a)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + G_{nn} \quad (8.1.12b)$$

Dalam persamaan (8.1.12a) harus dipenuhi $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$; artinya fungsi-fungsi $\varphi_n^{(0)}$ dan $\varphi_k^{(0)}$ tidak berdegenerasi. Persamaan tersebut tidak berlaku bagi fungsi-fungsi berdegenerasi di mana

$E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$. Bagi sistem yang berdegenerasi akan dikemukakan cara penanganan khusus dalam paragraf 8.4.

Sekarang andaikan kita ingin aproksimasi hingga koreksi order-2; artinya kita ingin menentukan selain $\phi_n^{(1)}$ dan $\varepsilon_n^{(1)}$ yang sudah dikemukakan di atas, juga $\phi_n^{(2)}$ dan $\varepsilon_n^{(2)}$. Untuk itu kalikanlah persamaan (8.6c) dari kiri dengan $\varphi_n^{(0)*}$ lalu diintegral:

$$\int \varphi_n^{(0)*} [\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] \phi_n^{(2)} dv = - \int \varphi_n^{(0)*} \hat{G} \phi_n^{(1)} dv + \varepsilon_n^{(2)} + \varepsilon_n^{(1)} \int \varphi_n^{(0)*} \phi_n^{(1)} dv$$

Sekali lagi, karena sifat hermitian dari $\hat{H}^{(0)}$ maka integral di fihak kiri sama dengan nol. Suku ketiga di fihak kanan juga sama dengan nol karena orthogonal. Jadi, koreksi order-2 bagi energi adalah:

$$\varepsilon_n^{(2)} = \int \varphi_n^{(0)*} \hat{G} \phi_n^{(1)} dv$$

Dengan menggunakan persamaan (8.1.11) selanjutnya diperoleh

$$\varepsilon_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{G_{nk} G_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (8.1.13)$$

Kemudian, untuk menentukan koreksi order-2 bagi fungsi $\phi_n^{(0)}$, misalkan

$$\phi_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} a_{nm} \phi_m^{(0)}. \quad (8.1.14)$$

Substitusi ke persamaan (8.6c) menghasilkan

$$\sum_{m \neq n} a_{nm} [\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] \phi_m^{(0)} = -\hat{G} \phi_n^{(1)} + \varepsilon_n^{(2)} \phi_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)} \phi_n^{(1)}.$$

Jika dari kiri dikali dengan $\varphi_l^{(0)*}$ di mana $l \neq n$ lalu diintegral, hasilnya adalah

$$\sum_{m \neq n} a_{nm} \int \varphi_l^{(0)*} [\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}] \phi_m^{(0)} dv = - \int \varphi_l^{(0)*} \hat{G} \phi_n^{(1)} dv + \varepsilon_n^{(2)} \int \varphi_l^{(0)*} \phi_n^{(0)} dv + \varepsilon_n^{(1)} \int \varphi_l^{(0)*} \phi_n^{(1)} dv$$

atau

$$\sum_{m \neq n} a_{nm} (E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{ml} = - \sum_{m \neq n} c_{nm} G_{lm} + \varepsilon_n^{(1)} \sum_{m \neq n} c_{nm} \delta_{lm}$$

sehingga

$$a_{nl} (E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \sum_{m \neq n} c_{nm} G_{lm} + \varepsilon_n^{(1)} c_{nl}.$$

atau

$$a_{nl} = \frac{\sum_{m \neq n} c_{nm} G_{lm}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} - \frac{\varepsilon_n^{(1)} c_{nl}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}.$$

Selanjutnya, dengan menggunakan persamaan (8.1.8) dan (8.1.10a) diperoleh:

$$a_{nl} = \sum_{m \neq n} \frac{G_{mn} G_{lm}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{G_{nn} G_{nl}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2}. \quad (8.1.15)$$

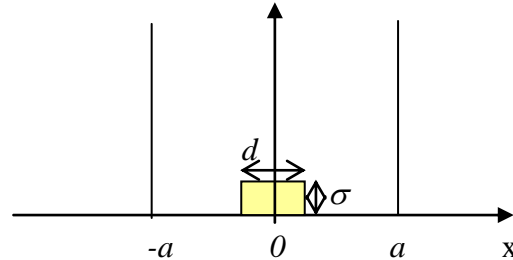
Akhirnya koreksi order-2 bagi fungsi adalah

$$\phi_n^{(2)} = \sum_{l \neq n} \left\{ \sum_{m \neq n} \frac{G_{mn} G_{lm}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{G_{nn} G_{nl}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \right\} \phi_l^{(0)} \quad (8.1.16)$$

Dari persamaan (8.1.11) dan (8.1.16) dan (8.1.13), terlihat bahwa koreksi-koreksi order-1 dan order-2 yang harus diberikan terhadap fungsi $\phi_n^{(0)}$, dan koreksi order-2 terhadap energi $E_n^{(0)}$ didominasi oleh fungsi-fungsi yang energinya dekat dengan $E_n^{(0)}$.

Contoh 8.1:

Di dalam Gambar 8.1 diperlihatkan sumur potensial tak hingga dengan gangguan berupa potensial penghalang di dalamnya. Bagi suatu partikel yang terkurung di dalam sumur potensial itu, hitunglah koreksi order-1 baik terhadap energi eigen $E_1^{(0)}$ maupun terhadap fungsi eigen $\phi_1^{(0)}$. Hitung pula jika $d=a/5$. Hitung pula koreksi order-2 baik terhadap energi eigen $E_1^{(0)}$ maupun terhadap fungsi eigen $\phi_1^{(0)}$.



Gambar 8.1 Sumur potensial tak hingga dengan potensial penghalang di dalamnya.

Sudah diketahui, bahwa tanpa gangguan fungsi-fungsi eigen adalah

$$\phi_n^{(0)}(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right); n = 1, 3, 5, \dots \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right); n = 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$

dengan energi-energi eigen adalah

$$E_n^{(0)} = n^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{8m_e a^2} \right); n = 1, 2, 3, \dots$$

Dengan kehadiran gangguan, yang akan dihitung adalah koreksi order-1 terhadap energi eigen $E_1^{(0)}$:

$$\varepsilon_1^{(1)} = G_{11} = \int \varphi_1^{(0)}(x) \hat{G} \varphi_1^{(0)}(x) dx$$

dan koreksi order-1 terhadap fungsi eigen $\varphi_1^{(0)}$:

$$\phi_1^{(1)} = \sum_{n \neq 1} \frac{G_{n1}}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \varphi_n^{(0)}$$

Dari Gambar 8.1 terlihat bahwa

$$\hat{G} = \begin{cases} \sigma; & -\frac{1}{2}d \leq x \leq \frac{1}{2}d \\ 0; & \text{di luar gangguan} \end{cases}$$

Dengan fungsi $\varphi_1^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right)$ maka

$$\varepsilon_1^{(1)} = \frac{\sigma}{a} \int_{-d/2}^{+d/2} \cos^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right) dx = \alpha \left(\frac{d}{2a} - \frac{1}{\pi} \sin \frac{\pi d}{2a} \right)$$

dengan $\alpha = \sigma/2\pi$. Jika $d = a/5$, maka $\varepsilon_1^{(1)} = 0,198\sigma$. Selanjutnya, untuk $\phi_1^{(1)}$, harga-harga G_{n1} dengan $n \neq 1$ adalah

$$G_{n1} = \sigma \int \varphi_n^{(0)}(x) \varphi_1^{(0)}(x) dx = 0.$$

$G_{n1} = 0$ untuk $n \neq 1$ karena fungsi-fungsi eigen partikel bersifat ortonormal. Jadi, gangguan seperti di atas tidak menimbulkan koreksi order-1 terhadap fungsi eigen. Selanjutnya, berdasarkan rumusan

$$\varepsilon_1^{(2)} = \sum_{n \neq 1} \frac{G_{1n} G_{n1}}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

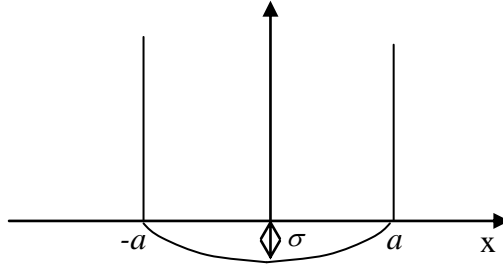
maka koreksi order-2 terhadap energi: $\varepsilon_1^{(2)} = 0$. Koreksi order-2 terhadap $\varphi_1^{(0)}$ adalah

$$\phi_1^{(2)} = \sum_{l \neq 1} \left\{ \sum_{m \neq 1} \frac{G_{m1} G_{lm}}{(E_1^{(0)} - E_m^{(0)})(E_1^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{G_{nn} G_{l1}}{(E_1^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \right\} \varphi_l^{(0)}$$

Juga jelas bahwa $\phi_1^{(2)} = 0$.

Contoh 8.2:

Misalkan sumur potensial tak hingga terganggu oleh suatu potensial berbentuk $-\alpha \cos(\pi x/2a)$ seperti dalam Gambar 8.2. Bagi suatu partikel yang terkurung di dalam sumur potensial, hitunglah koreksi order-1 baik terhadap energi eigen $E_1^{(0)}$ maupun terhadap fungsi eigen $\varphi_1^{(0)}$.



Gambar 8.2 Sumur potensial tak hingga dengan gangguan berbentuk $-\alpha \cos(\pi x/2a)$.

Berdasarkan $\varepsilon_1^{(1)} = G_{11} = \int \varphi_1^{(0)}(x) \hat{G} \varphi_1^{(0)}(x) dx$ maka

$$\varepsilon_1^{(1)} = -\frac{\sigma}{a} \int_{-a}^{+a} \cos^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) dx = -\frac{2\sigma}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2 \theta \cos \theta d\theta$$

di mana $\theta = \pi x/2a$. Jadi,

$$\varepsilon_1^{(1)} = -\frac{2\sigma}{\pi} \left[\frac{1}{4} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos 3\theta d\theta + \frac{3}{4} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \theta d\theta \right] = -\frac{4\sigma}{3\pi}$$

Selanjutnya, $G_{n1} = \int \varphi_n^{(0)}(x) \hat{G} \varphi_1^{(0)}(x) dx, n \neq 1$.

$$G_{n1} = -\frac{\sigma}{a} \times \begin{cases} \int_{-a}^{+a} \cos\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) dx; & n = 3, 5, \dots \\ \int_{-a}^{+a} \sin\left(\frac{k\pi x}{2a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) dx; & n = 2, 4, \dots \end{cases}$$

atau, dengan $\theta = \pi x/2a$,

$$G_{k1} = -\frac{2\sigma}{\pi} \times \begin{cases} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos(n\theta) \cos \theta \cos \theta d\theta; & n = 3, 5, \dots \\ \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(n\theta) \cos \theta \cos \theta d\theta; & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$

Mengingat bahwa:

$$\begin{aligned} \cos(n\theta) \cos \theta \cos \theta &= \frac{1}{2} [1 + \cos 2\theta] \cos n\theta = \frac{1}{2} \cos n\theta + \frac{1}{2} \cos 2\theta \cos n\theta \\ &= \frac{1}{2} \cos n\theta + \frac{1}{4} [\cos(n+2)\theta + \cos(n-2)\theta]; & n = 1, 3, 5, \dots \\ \sin(n\theta) \cos \theta \cos \theta &= \frac{1}{2} [1 + \cos 2\theta] \sin n\theta = \frac{1}{2} \sin n\theta + \frac{1}{2} \cos 2\theta \sin n\theta \\ &= \frac{1}{2} \sin n\theta + \frac{1}{4} [\sin(n+2)\theta + \sin(n-2)\theta]; & n = 2, 4, \dots \end{aligned}$$

maka diperoleh

$$G_{n1} = \begin{cases} -\frac{2\sigma}{\pi} \left[\frac{1}{n} - \frac{1}{2(n+2)} - \frac{1}{2(n-2)} \right] \times \begin{cases} -1; n = 3,7,\dots \\ +1; n = 5,9,\dots \end{cases} \\ 0; n = 2,4,\dots \end{cases}$$

Dengan demikian maka koreksi order-1 untuk fungsi eigen $\varphi_1^{(0)}$ adalah:

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(1)} &= \sum_{n \neq 1} \frac{G_{n1}}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \varphi_n^{(0)} \\ &= \frac{16m_e a_o^2 \sigma}{\pi^3 \hbar^2} \sum_{n=3,5,\dots} \varphi_n^{(0)} \left(\frac{1}{n^2 - 1} \right) \left[\frac{1}{n} - \frac{1}{2(n+2)} - \frac{1}{2(n-2)} \right] \times \begin{cases} -1; n = 3,7,\dots \\ +1; n = 5,9 \end{cases} \end{aligned}$$

Koreksi order-2 untuk energi adalah:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{(2)} &= \sum_{n \neq 1} \frac{G_{1n} G_{n1}}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= -\left(\frac{2\sigma}{\pi} \right)^2 \frac{8m_e a_o^2}{\pi^2 \hbar^2} \sum_{n=3,5,\dots} \left(\frac{1}{n^2 - 1} \right) \left[\frac{1}{n} - \frac{1}{2(n+2)} - \frac{1}{2(n-2)} \right]^2 \times \begin{cases} -1; n = 3,7,\dots \\ +1; n = 5,9 \end{cases} \end{aligned}$$

8.2 Efek Stark I

Pengaruh medan listrik statik terhadap tingkat-tingkat energi suatu atom disebut efek Stark. Interaksi medan listrik dengan elektron dipandang sebagai gangguan. Untuk itu atom hidrogen ditempatkan dalam medan listrik statis F yang diandaikan sejajar sumbu-z. Interaksi elektron dengan medan itu adalah,

$$G = e\vec{r} \cdot \vec{F} = eFr \cos \theta \quad (8.2.1)$$

sehingga Hamiltonian total elektron adalah:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + eFr \cos \theta \quad (8.2.2)$$

Hamiltonian awal $\hat{H}^{(0)}$ mempunyai fungsi-fungsi eigen $\varphi_{n\ell m_\ell}^{(0)}$ dari elektron dalam atom hidrogen,

$$\hat{H}^{(0)} \varphi_{n\ell m_\ell}^{(0)} = E_n^{(0)} \varphi_{n\ell m_\ell}^{(0)} \quad (8.2.3)$$

Keadaan dasar atom hidrogen $\varphi_{1s}^{(0)}$ tidak berdegenerasi dengan fungsi-fungsi keadaan lainnya, sehingga metoda gangguan di atas dapat diterapkan untuk menghitung koreksi-koreksi bagi $\varphi_{1s}^{(0)}$ dan $E_1^{(0)}$. Berdasarkan persamaan (8.1.8), koreksi order-1 bagi energi adalah:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{(1)} &= eF \int \varphi_{1s}^{(0)} r \cos \theta \varphi_{1s}^{(0)} dv \quad (8.2.4) \\ &= eF \frac{a_o^{-3}}{\pi} \int_0^\infty e^{-2r/a_o} r^3 dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 0 \end{aligned}$$

Jadi, gangguan tidak mengubah energi $E_1^{(0)}$. Dengan menggunakan persamaan (8.1.11), koreksi order-1 terhadap $\phi_{1s}^{(0)}$ adalah:

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{(1)} &= \frac{eF}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \left\{ \left(\int \phi_{2s} r \cos \theta \phi_{1s} dv \right) \phi_{2s} + \left(\int \phi_{2px} r \cos \theta \phi_{1s} dv \right) \phi_{2px} \right. \\ &\quad \left. + \left(\int \phi_{2py} r \cos \theta \phi_{1s} dv \right) \phi_{2py} + \left(\int \phi_{2pz} r \cos \theta \phi_{1s} dv \right) \phi_{2pz} \right\} \quad (8.2.5) \\ &= \frac{0,745a_o eF}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \phi_{2pz}\end{aligned}$$

Dalam perhitungan di atas, integral pada suku keempat saja yang tak sama dengan nol (lihat contoh perhitungan dalam Bab 6.4).

Sekarang akan diperiksa koreksi order-2 berdasarkan persamaan (8.1.13). Dalam perhitungan, kita cukup meninjau fungsi-fungsi keadaan yang dekat dengan $\phi_{1s}^{(0)}$ yakni $\phi_{2s}^{(0)}, \phi_{2pz}^{(0)}, \phi_{2px}^{(0)}, \phi_{2py}^{(0)}$ yang berdegenerasi dengan energi $E_2^{(0)}$. Dengan fungsi-fungsi itu, maka

$$\begin{aligned}\varepsilon_1^{(2)} &= \frac{e^2 F^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \left\{ \left[\int \phi_{1s}^{(0)} r \cos \theta \phi_{2s}^{(0)} dv \right]^2 + \left[\int \phi_{1s}^{(0)} r \cos \theta \phi_{2px}^{(0)} dv \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[\int \phi_{1s}^{(0)} r \cos \theta \phi_{2py}^{(0)} dv \right]^2 + \left[\int \phi_{1s}^{(0)} r \cos \theta \phi_{2pz}^{(0)} dv \right]^2 \right\}\end{aligned}$$

Seperti telah dikemukakan, yang memiliki harga hanyalah integral pada suku keempat saja, yakni $0,745 a_o$. Jadi,

$$\varepsilon_1^{(2)} = \frac{e^2 F^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} (0,745a_o)^2. \quad (8.2.6)$$

Dari hasil itu maka energi yang terkoreksi adalah:

$$E_1 = E_1^{(0)} + \frac{(0,745a_o)^2 e^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} F^2 \quad (8.2.7a)$$

sedangkan fungsi terkoreksi hingga order-1 adalah:

$$\phi_{1s} = \phi_{1s}^{(0)} - \frac{0,745a_o eF}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \phi_{2pz}^{(0)} \quad (8.2.7b)$$

Menurut teori klasik, energi atom dalam medan listrik statik adalah $E = E^{(0)} + \frac{1}{2} \alpha F^2$ di mana α adalah polarizabilitas atom. Dengan hasil di atas maka polarizabilitas atom hidrogen adalah:

$$\alpha = 2 \frac{(0,745a_o)^2 e^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}. \quad (8.2.8)$$

Karena fungsi-fungsi keadaan atom hidrogen untuk $n=2$ berdegenerasi maka metoda ini tak dapat diterapkan untuk menentukan pengaruh gangguan. Untuk itu diperlukan metoda variasi seperti di bawah ini.

8.3 Metoda Variasi

Andaikan suatu sistem mempunyai Hamiltonian \hat{H} . Seperti telah dikemukakan dalam Bab 2, jika fungsi gelombang sistem itu φ maka energi sistem adalah

$$E = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi dv}{\int \varphi^* \varphi dv} \quad (8.3.1)$$

Masalahnya adalah bagaimana cara menentukan fungsi gelombang φ itu. Cara yang lazim dilakukan adalah menebak fungsi gelombang dengan parameter-parameternya. Selanjutnya, persamaan (8.3.1) divari-asi terhadap parameter-parameter tersebut untuk memperoleh energi minimum.

Sebagai contoh, kita sudah mengenali Hamiltonian elektron dalam atom hidrogen,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.3.2)$$

Berdasarkan pemahaman secara fisika, sistem seperti atom hidrogen bersifat simetris bola, sehingga

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (8.3.4)$$

Selain itu, fungsi gelombang pada keadaan dasarnya haruslah bersifat simetris bola. Atas dasar itu fungsi gelombang keadaan dasar bisa ditebak, misalnya

$$\varphi = e^{-\alpha r} \quad (8.3.5)$$

di mana α adalah parameter yang masih harus ditetapkan. Karena bersifat simetris bola, $\partial\varphi/\partial\theta$ dan $\partial\varphi/\partial\phi$ sama dengan nol. Jadi

$$\hat{H}\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \varphi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] e^{-\alpha r}$$

Energi yang diturunkan dengan menggunakan persamaan (8.16) adalah

$$E = \frac{\int_0^\infty \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] e^{-2\alpha r} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}{\int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}$$

$$= \frac{-(\hbar^2 / 2m_e)[\alpha^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr - 2\alpha \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr] - (e^2 / 4\pi\epsilon_o) \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr}{\int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr}$$

Dalam perhitungan integral dapat digunakan sifat: $\int_0^\infty e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$. Jadi,

$$E = \frac{-(\hbar^2 / 2m_e)[2\alpha^2 / (2\alpha)^3 - 2\alpha / (2\alpha)^2] - (e^2 / 4\pi\epsilon_o) / (2\alpha)^2}{2 / (2\alpha)^3} \quad (8.3.6)$$

$$= (\hbar^2 / 2m_e)\alpha^2 - (e^2 / 4\pi\epsilon_o)\alpha$$

Untuk memenuhi energi minimum harus berlaku $dE/d\alpha=0$, sehingga diperoleh:

$$\alpha = \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_o \hbar^2} = \frac{1}{a_o} \quad (8.3.7)$$

di mana a_o adalah jari-jari Bohr yang telah kita kenal. Dengan harga α di atas maka fungsi keadaan dasar dalam persamaan (8.3.5) adalah:

$$\varphi = e^{-Zr/a_o} \quad (8.3.8)$$

dan energi dalam persamaan (8.3.6) adalah:

$$E = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_o^2 \hbar^2} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_o a_o} \quad (8.3.9)$$

Jelas hasil ini sama dengan yang telah dikemukakan dalam persamaan (6.2.18) untuk keadaan dasar, dan persamaan (6.2.15) untuk energi dengan $n=1$.

8.4 Gangguan pada Sistem Berdegenerasi

Cara lain dalam metoda variasi ini adalah dengan mengungkapkan fungsi gelombang φ sebagai kombinasi linier dari fungsi-fungsi yang sudah dikenal. Misalkan fungsi-fungsi itu adalah $\{\varphi_n\}$ di mana $n=1, 2, \dots, N$. Dengan $\{\varphi_n\}$ sebagai basis untuk \hat{H} berlaku

$$\int \varphi_n^* \hat{H} \varphi_m dv = H_{nm} \quad (8.4.1a)$$

sedangkan

$$\int \varphi_n^* \varphi_m dv = S_{nm} \quad (8.4.1b)$$

di mana H_{nm} dan S_{nm} masing-masing adalah elemen matriks dari \hat{H} dengan basis $\{\varphi_n\}$ dan overlap antara dua fungsi basis yang dapat dihitung. Ungkapan ψ sebagai kombinasi linier dari fungsi-fungsi basis $\{\varphi_n\}$ adalah:

$$\psi = \sum_{n=1}^N c_n \varphi_n \quad (8.4.2a)$$

di mana c_n adalah koefisien kombinasi linier bagi φ_n di dalam ψ . Berdasarkan syarat normalisasi dari ψ maka,

$$\sum_{m,n} c_m^* c_n S_{mn} = 1 \quad (8.4.2b)$$

Substitusi persamaan (8.24a) ke (8.16) akan menghasilkan

$$E = \frac{\sum_n c_n^2 H_{nn} + 2 \sum_{n>m} c_n^* c_m H_{nm}}{\sum_n c_n^2 S_{nn} + \sum_{n>m} c_n^* c_m S_{nm}} \quad (8.4.3)$$

Dalam persamaan ini seluruh koefisien c adalah parameter-parameter dengan mana energi E dapat divariasikan untuk memperoleh energi minimum:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial E}{\partial c_2} dc_2 + \dots = 0$$

sehingga untuk setiap n berlaku:

$$\frac{\partial E}{\partial c_n} = 0 \quad (8.4.4)$$

Untuk itu, persamaan (8.4.3) terlebih dahulu dituliskan sebagai berikut:

$$\sum_n c_n^2 H_{nn} + \sum_{n>m} c_n^* c_m H_{nm} = E \left(\sum_n c_n^2 S_{nn} + 2 \sum_{n>m} c_n^* c_m S_{nm} \right).$$

Turunan terhadap suatu koefisien, misalnya c_k adalah

$$2c_k H_{kk} + 2 \sum_{n \neq k} c_n H_{nk} = E \left(2c_k S_{kk} + 2 \sum_{n \neq k} c_n S_{nk} \right) + \frac{\partial E}{\partial c_k} \left(\sum_k c_k^2 S_{kk} + 2 \sum_{l>k} c_k c_l S_{kl} \right).$$

Karena memenuhi persamaan (8.4.4), maka selanjutnya diperoleh

$$\sum_{n=1}^N c_n (H_{kn} - ES_{kn}) = 0. \quad (8.4.5)$$

Rumusan di atas berlaku untuk $k=1, 2, \dots, N$, sehingga diperoleh N buah persamaan linier. Persamaan (8.4.5) dikenal sebagai persamaan sekuler. Selanjutnya persamaan ini dapat diungkapkan dalam bentuk perkalian matriks,

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots & H_{NN} - ES_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} = 0 \quad (8.4.6)$$

Persamaan ini memiliki solusi non-trivial jika dan hanya jika determinan karakteristik sama dengan nol; jadi

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad (8.4.7)$$

Persamaan ini disebut determinan sekuler. Karena mempunyai order- N maka dari persamaan tersebut akan diperoleh N buah harga energi: E_1, E_2, \dots, E_N . Selanjutnya, substitusi setiap harga energi E_k ke persamaan (8.4.7) akan menghasilkan satu set harga-harga koefisien, yakni $c_{k1}, c_{k2}, \dots, c_{kN}$ dengan mana fungsi ψ_k dibentuk berdasarkan persamaan (8.4.2a), yakni dengan syarat normalisasi dalam persamaan (8.4.2b).

Perhitungan bagi determinan dalam persamaan (8.4.7) menjadi lebih singkat jika fungsi-fungsi basis $\{\varphi_n\}$ merupakan set yang ortonormal, dengan mana persamaan (8.4.2b) berubah menjadi

$$\int \varphi_n^* \varphi_m dv = \delta_{nm} \quad (8.4.8)$$

Dengan keadaan di atas, maka fungsi ψ adalah ternormalisasi, dan memenuhi

$$\psi = \sum_{n=1}^N c_n \varphi_n; \quad \sum_{n=1}^N |c_n|^2 = 1. \quad (8.4.9)$$

Dalam metoda variasi ini sama sekali tidak dihadapi masalah dengan fungsi-fungsi berdegenerasi. Artinya, untuk sistem yang berdegenerasi harus digunakan metoda ini.

8.5 Efek Stark II

Sebagai kelanjutan efek Stark, akan dibahas pengaruh medan listrik statis F terhadap tingkat energi E_2 dari atom hidrogen. Untuk itu, kembali ke bagian 8.2, Hamiltonian total elektron adalah

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + eFr \cos \theta \quad (8.5.1)$$

di mana $\hat{H}^{(0)}$ adalah Hamiltonian asli bernilai eigen energi $E_2^{(0)}$ yang berdegenerasi-4 dengan fungsi-fungsi eigen $\varphi_1^{(0)} = \varphi_{2s}$, $\varphi_2^{(0)} = \varphi_{2pz}$, $\varphi_3^{(0)} = \varphi_{2px}$, $\varphi_4^{(0)} = \varphi_{2py}$. Keempat fungsi itu membentuk set ortonormal; dengan urutan fungsi-fungsi seperti di atas, maka

$$\int \varphi_k^{(0)} \varphi_l^{(0)} dv = \delta_{kl} . \quad (8.5.2)$$

Elemen-elemen matriks $H_{kl} = \int \varphi_k^{(0)} \hat{H} \varphi_l^{(0)} dv$ dapat dihitung dengan hasil sebagai berikut:

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = H_{33} = H_{44} = E_2^{(0)} \\ H_{12} &= H_{21} = -3eFa_o \\ \text{Lain-lainnya} &= 0. \end{aligned} \quad (8.5.3)$$

Dengan elemen-elemen matriks itu maka determinan sekuler adalah:

$$\begin{vmatrix} (E_2^{(0)} - E) & -3eFa_o & 0 & 0 \\ -3eFa_o & (E_2^{(0)} - E) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (E_2^{(0)} - E) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (E_2^{(0)} - E) \end{vmatrix} = 0 .$$

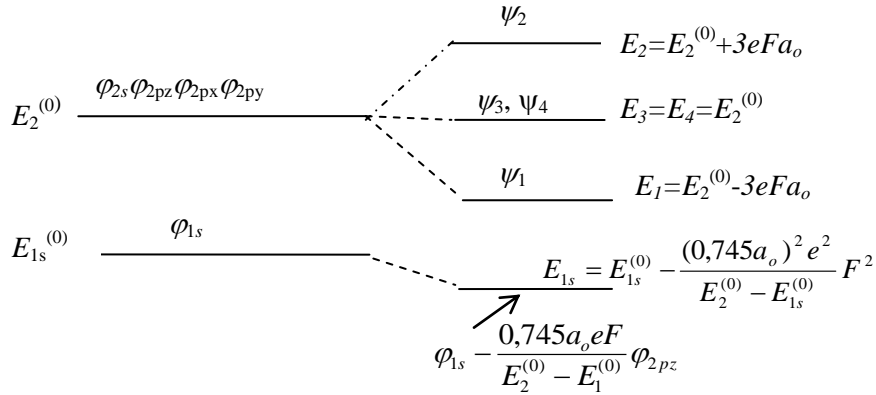
Selanjutnya diperoleh persamaan pangkat-4 berikut:

$$\begin{aligned} (E_2^{(0)} - E)^4 - (3eFa_o)^2 (E_2^{(0)} - E)^2 &= 0 \\ (E_2^{(0)} - E)^2 &= (3eFa_o)^2 \rightarrow E_1 = E_2^{(0)} - 3eFa_o, \quad E_2 = E_2^{(0)} + 3eFa_o \\ (E_2^{(0)} - E)^2 &= 0 \rightarrow E_3 = E_4 = E_2^{(0)} \end{aligned} \quad (8.5.4)$$

Substitusi E_1 untuk E di dalam persamaan sekuler akan menghasilkan $c_1=c_2=1/\sqrt{2}$ dan substitusi E_2 menghasilkan $c_1=-c_2=1/\sqrt{2}$. Karena E_3 dan E_4 sama dengan harga asalnya maka fungsinya juga sama dengan asalnya. Jadi,

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{(0)} + \varphi_2^{(0)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2s} + \varphi_{2pz}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{(0)} - \varphi_2^{(0)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2s} - \varphi_{2pz}), \\ \psi_3 &= \varphi_3^{(0)} = \varphi_{2px}, \\ \psi_4 &= \varphi_4^{(0)} = \varphi_{2py} \end{aligned} \quad (8.5.5)$$

Hasil di atas, bersama dengan hasil perhitungan teori gangguan bagi E_{1s} diperlihatkan dalam Gb.8.1 di bawah ini.



Gb.8.1 Pecahnya keadaan-keadaan berdegenerasi karena medan listrik statis F (efek Stark).

8.6 Interaksi Hyperfine

Sebagai mana elektron, inti atom seperti H^1 , C^{13} dan F^{19} juga memiliki momentum sudut intrinsik yang diberi simbol \vec{I} . Spin inti-spin inti tersebut mempunyai bilangan kuantum $I=1/2$. Sifat-sifat spin inti dan fungsi-fungsi spinnya mirip dengan sifat-sifat dan fungsi-fungsi spin elektron seperti dikemukakan dalam Bab 6.5.

Karena momentum intrinsik itu menginduksikan moment magnet, maka inti dapat berinteraksi dengan spin elektron. Tinjaulah elektron dalam keadaan dasar atom hidrogen; interaksi dapat diungkapkan dengan Hamiltonian:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SI} &= b \vec{S} \cdot \vec{I} \\ &= b \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} b (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \end{aligned} \quad (8.6.1)$$

Parameter b disebut konstanta kopleng. Misalkan fungsi-fungsi spin elektron adalah α_s dan β_s ; demikian juga fungsi-fungsi spin inti α_I dan β_I . Jadi fungsi bersama adalah:

$$|\alpha_s \alpha_I\rangle, |\alpha_s \beta_I\rangle, |\beta_s \alpha_I\rangle, |\beta_s \beta_I\rangle \quad (8.6.2)$$

di mana operator spin elektron beroperasi pada fungsi α_s dan β_s sedangkan operator spin inti pada α_I dan β_I .

Elemen matriks \hat{H}_{SI} dengan menggunakan fungsi-fungsi spin di atas sebagai basis dapat ditentukan sebagai berikut:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \alpha_s \alpha_I | b \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} b (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) | \alpha_s \alpha_I \rangle \\ &= b \langle \alpha_s \alpha_I | \hat{S}_z \hat{I}_z | \alpha_s \alpha_I \rangle + \frac{1}{2} b (\langle \alpha_s \alpha_I | \hat{S}_+ \hat{I}_- | \alpha_s \alpha_I \rangle \\ &\quad + \langle \alpha_s \alpha_I | \hat{S}_- \hat{I}_+ | \alpha_s \alpha_I \rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{b\hbar^2}{4} \langle \alpha_S \alpha_I | \alpha_S \alpha_I \rangle + 0 + 0 = \frac{b\hbar^2}{4} \\
&= H_{44}
\end{aligned}$$

(8.6.3a)

$$\begin{aligned}
H_{12} &= \langle \alpha_S \alpha_I | b\hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2}b(\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) | \alpha_S \beta_I \rangle \\
&= b \langle \alpha_S \alpha_I | \hat{S}_z \hat{I}_z | \alpha_S \beta_I \rangle + \frac{1}{2}b (\langle \alpha_S \alpha_I | \hat{S}_+ \hat{I}_- | \alpha_S \beta_I \rangle \\
&\quad + \langle \alpha_S \alpha_I | \hat{S}_- \hat{I}_+ | \alpha_S \beta_I \rangle) \\
&= -\frac{1}{4}b\hbar^2 \langle \alpha_S \alpha_I | \alpha_S \beta_I \rangle + 0 + \frac{1}{2}b\hbar^2 \langle \alpha_S \alpha_I | \beta_S \alpha_I \rangle \\
&= 0 = H_{21}
\end{aligned}$$

Selanjutnya dapat diturunkan:

$$\begin{aligned}
H_{22} &= H_{33} = -\frac{1}{4}b\hbar^2 \\
H_{23} &= H_{32} = \frac{1}{2}b\hbar^2 \\
H_{13} &= H_{31} = H_{14} = H_{41} = H_{24} = H_{42} = H_{34} = H_{43} = 0.
\end{aligned}$$

(8.6.3b)

Jadi, determinan sekuler adalah:

$$\frac{1}{4}b\hbar^2 \begin{vmatrix} 1-\varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1-\varepsilon & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1-\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

di mana $E = \frac{1}{4}b\hbar^2 \varepsilon$. Determinan di atas menghasilkan persamaan

$$\begin{aligned}
(1-\varepsilon)\{(-1-\varepsilon)^2(1-\varepsilon) - 4(1-\varepsilon)\} &= 0 \\
1-\varepsilon = 0 &\rightarrow \varepsilon_1 = 1 \\
(-1-\varepsilon)^2 - 4 &= 0 \rightarrow -1-\varepsilon = \pm 2 \rightarrow \varepsilon_2 = 1, \varepsilon_3 = -3 \\
1-\varepsilon = 0 &\rightarrow \varepsilon_4 = 1
\end{aligned}$$

Akhirnya dihasilkan energi interaksi:

$$E_1 = E_2 = E_4 = \frac{1}{4}b\hbar^2, \quad E_3 = -\frac{3}{4}b\hbar^2$$

(8.6.4)

dengan fungsi masing-masing:

$$\begin{aligned}
\chi_1 &= |\alpha_s \alpha_I\rangle \\
\chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_s \beta_I\rangle + |\beta_s \alpha_I\rangle) \\
\chi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\beta_s \alpha_I\rangle - |\alpha_s \beta_I\rangle) \\
\chi_4 &= |\beta_s \beta_I\rangle
\end{aligned}
\tag{8.6.5}$$

Berdasarkan harga-harga energi di atas, dapat disimpulkan bahwa interaksi menyebabkan keadaan dasar atom hidrogen pecah menjadi dua, masing-masing dengan pergeseran $-\frac{3}{4}b\hbar^2$ yang singlet dan $\frac{1}{4}b\hbar^2$ yang disebut triplet (berdegenerasi lipat-3). Spektroskopi resonansi spin elektron (ESR) menunjukkan harga $b\hbar^2 = 1,5 \times 10^{-28}$ joule. Ini adalah energi yang sangat kecil sehingga interaksi ini disebut *hyperfine interaction*.

8.7 Elektron dalam Zat Padat Satu-Dimensi

Zat padatan seperti logam dapat dialiri arus listrik yang membawa elektron-elektron bebas dalam logam itu. Elektron-elektron itu disebut elektron bebas jika tidak ada potensial yang mempengaruhinya. Padatan yang tak mengandung elektron bebas tidak dapat dialiri arus; padatan seperti ini disebut isolator. Konduktivitas listrik suatu padatan yang dapat dialiri arus listrik dapat dijelaskan dengan menggunakan model sederhana yang disebut model dimensi-satu. Dalam model ini, elektron-elektron bebas diasumsikan mengalami gangguan berupa potensial yang cukup lemah, berasal dari inti-inti atom dalam padatan.

Andaikanlah suatu elektron bebas bergerak sepanjang sumbu-x (padatan dimensi-satu) dengan momentum $p = \hbar k$ di mana $k = 2\pi/\lambda$ dan λ adalah panjang gelombang de Broglie elektron. Fungsi gelombang elektron itu adalah:

$$\psi_k^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}
\tag{8.7.1}$$

di mana L adalah panjang padatan yang ditinjau, sedangkan energinya:

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}
\tag{8.7.2}$$

Dari energi ini jelas bahwa $\psi_k^{(0)}$ dan $\psi_{-k}^{(0)}$ adalah dua fungsi gelombang yang berdegenerasi.

Selanjutnya, tinjaulah suatu kristal padat dari atom-atom yang tersusun dalam bentuk kisi-kisi teratur berdimensi-satu. Atom-atom itu dapat diandaikan menimbulkan suatu potensial yang berubah secara periodik terhadap jarak, misalnya:

$$V(x) = V_o \cos(2\pi x / a)
\tag{8.7.3}$$

di mana V_o cukup kecil, dan a adalah jarak antara dua atom berdekatan, disebut juga perioda jarak. Dengan perioda itu, maka dengan N buah atom berlaku $L = Na$.

Potensial $V(x)$ dapat dipandang sebagai gangguan pada elektron bebas yang diungkapkan dalam persamaan (8.7.1) dan (8.7.2). Karena keadaan yang berdegenerasi maka persoalan gangguan

harus diselesaikan dengan teori gangguan untuk sistem berdegenerasi. Elemen-elemen matriks yang diperlukan adalah:

$$\begin{aligned}
 H'_{k,k} &= H'_{-k,-k} = \int \psi_k^{(0)*}(x) V(x) \psi_k^{(0)}(x) dx \\
 &= \frac{V_o}{L} \int_0^{Na} \cos(2\pi x / a) dx = 0
 \end{aligned}
 \tag{8.7.4a}$$

$$\begin{aligned}
 H'_{k,-k} &= H'^*_{-k,k} \\
 &= \int \psi_k^{(0)*}(x) V(x) \psi_{-k}^{(0)}(x) dx \\
 &= \frac{V_o}{L} \int_0^{Na} e^{-2ikx} \cos(2\pi x / a) dx = \begin{cases} \frac{1}{2}V_o & \text{jika } k = \pm\pi / a \\ 0 & \text{lainnya} \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{8.7.4b}$$

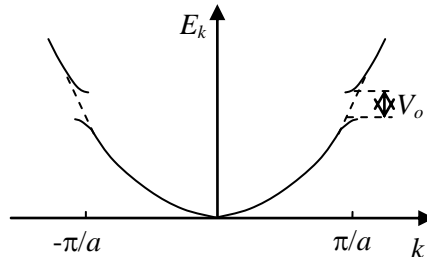
Dengan hasil itu, determinan sekuler untuk sistem ini adalah:

$$\begin{vmatrix} E_k^{(0)} - E & \frac{1}{2}V_o \\ \frac{1}{2}V_o & E_k^{(0)} - E \end{vmatrix} = 0$$

dari mana diperoleh energi:

$$E_k = E_k^{(0)} \pm \frac{1}{2}V_o; \quad k = \pm\pi / a .
 \tag{8.7.5}$$

Jadi, elektron bebas mendapat tambahan/pengurangan energi sebesar $\frac{1}{2}V_o$ pada bilangan gelombang $k = \pm\pi / a$, sedangkan pada bilangan gelombang lainnya tetap saja. Energi sebagai fungsi bilangan gelombang diperlihatkan dalam Gb.8.2. Pergeseran energi $\pm \frac{1}{2}V_o$ pada $k = \pm\pi / a$ menimbulkan gap energi sebesar V_o .



Gb.8.2 Energi elektron dalam kisi periodik dimensi-satu.

Seperti dikemukakan sebelumnya, jumlah atom dalam daerah sepanjang L adalah N sehingga $L=Na$ dengan a sebagai perioda jarak bagi potensial $V(x)$. Jumlah keadaan yang terkait dengan harga-harga k antara $-\pi/a$ dan $+\pi/a$ adalah N juga karena sesuai dengan syarat batas yang periodik secara berurutan harga-harga k terpisahkan oleh $2\pi/L$. Berdasarkan prinsip Pauli, setiap keadaan dapat mengakomodasikan maksimum dua elektron dengan spin berlawanan.

Dalam kasus di mana satu atom menyumbangkan satu elektron bebas terhadap sistem, keadaan dasar akan berkaitan dengan $\frac{1}{2}N$ buah keadaan yang masing-masing berisi dua elektron. Jika dikenakan medan listrik, arus listrik akan mengalir, karena beberapa elektron akan tereksitasi sedemikian sehingga lebih banyak elektron dengan k -positif daripada dengan k -negatif. Dalam hal ini padatan berdimensi-satu berkelakuan seperti logam. Tetapi, jika ada dua elektron bebas per atom, dan jika V_o cukup besar untuk mencegah elektron tereksitasi melalui gap, semua elektron yang $2N$ buah

itu menempati seluruh keadaan di dalam pita energi antara $-\pi/a$ dan $+\pi/a$ (N buah keadaan). Suatu medan listrik tidak mampu mengeksitasi sesuatu elektron, karena sekian jumlah elektron dengan k -positif sekian pula dengan k -negatif; jadi tidak ada arus listrik dan padatan berdimensi-satu bersifat isolator. Namun, jika V_0 cukup kecil, beberapa elektron secara termal akan tereksitasi melalui gap itu dan menempati keadaan dengan $|k| > \pi/a$ dan menjadi mudah digerakkan oleh medan listrik. Elektron yang tereksitasi akan meninggalkan kekosongan, disebut *hole*, dipita yang tadinya penuh, dan itu dipandang sebagai bermuatan positif dan mudah digerakkan oleh medan listrik. Dalam keadaan itu padatan disebut semikonduktor intrinsik.

Secara umum potensial periodik mempunyai komponen-komponen Fourier dengan jarak periodanya $a, a/2$ dan sebagainya, dengan gap energi di $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a$ dan sebagainya. Jika padatan berdimensi-satu mempunyai jumlah ganjil elektron bebas per atom, padatan itu bersifat logam. Sebaliknya, jika jumlah itu genap, padatan itu bisa berupa isolator atau semikonduktor bergantung pada besarnya gap energi.

8.8 Aproksimasi WKB

Metoda aproksimasi ini dikembangkan oleh G. Wentzel, H.A. Kramers dan L.Brillouin. Metoda ini dapat dipakai untuk menyelesaikan persamaan diferensial biasa, yakni persamaan harga eigen berdimensi-satu atau berdimensi-tiga yang dapat direduksi ke bentuk berdimensi-satu melalui pemisahan variabel. Untuk itu tinjaulah persamaan Schrödinger berdimensi-satu berikut:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\varphi = 0 \quad (8.8.1)$$

atau

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\varphi; \quad p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (8.8.2)$$

Misalkan $E > V(x)$ sehingga $p(x)$ itu riil. Andaikanlah fungsi berikut adalah solusi:

$$\varphi(x) = A(x)e^{i\phi(x)} \quad (8.8.3)$$

Dengan itu maka

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \left[\frac{d^2A}{dx^2} + 2i \frac{dA}{dx} \frac{d\phi}{dx} + iA \frac{d^2\phi}{dx^2} - A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \right]$$

sehingga dari persamaan (8.8.2) diperoleh

$$\frac{d^2A}{dx^2} + 2i \frac{dA}{dx} \frac{d\phi}{dx} + iA \frac{d^2\phi}{dx^2} - A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2} A$$

Dari persamaan ini diperoleh dua persamaan:

$$\frac{d^2A}{dx^2} - A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2} A \rightarrow \frac{d^2A}{dx^2} = A \left[\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 - \frac{p^2}{\hbar^2} \right] \quad (8.8.4a)$$

dan

$$2 \frac{dA}{dx} \frac{d\phi}{dx} + A \frac{d^2\phi}{dx^2} = 0 \rightarrow \frac{d}{dx} \left(A^2 \frac{d\phi}{dx} \right) = 0 \quad (8.8.4b)$$

Solusi dari persamaan (8.8.4a) adalah

$$A^2 \frac{d\phi}{dx} = C^2 \rightarrow A = \frac{C}{\sqrt{d\phi/dx}} \quad (8.8.5a)$$

di mana C adalah konstanta. Solusi persamaan (8.8.4a) memerlukan aproksimasi; misalkan A adalah fungsi yang berubah perlahan sehingga d^2A/dx^2 dapat diabaikan. Dengan demikian maka

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \frac{p}{\hbar} \quad (8.8.5b)$$

sehingga

$$\phi(x) = \pm \frac{1}{\hbar} \int p(x) dx \quad (8.8.6)$$

Jadi, dengan persamaan (8.8.5a), (8.8.5b) dan (8.8.6) maka persamaan (8.8.3) menjadi

$$\varphi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx} \quad (8.8.7)$$

Jelas, bahwa

$$|\varphi(x)|^2 = \frac{|C|^2}{p(x)} \quad (8.8.8)$$

merupakan peluang menemukan partikel di titik x; peluang itu berbanding terbalik dengan momentum linier partikel di titik itu.

Contoh 8.3:

Misalkan sumur potensial berbentuk

$$V(x) = \begin{cases} \text{suatu fungsi} & 0 < x < a \\ \infty & \text{lainnya} \end{cases}$$

Di dalam sumur, fungsi gelombang partikel

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} [C_1 \sin \phi(x) + C_2 \cos \phi(x)]$$

di mana

$$\phi(x) = \frac{1}{\hbar} \int_0^x p(x') dx'$$

Di $x=0$, $\varphi(0) = 0$ sehingga $\phi(0) = 0$ dan $C_2 = 0$. Di $x=a$, $\varphi(a) = 0$ sehingga $\sin \phi(a) = 0$ atau $\phi(a) = n\pi$ dengan $n=1, 2, 3, \dots$. Jadi, dari persamaan (8.8.6) diperoleh

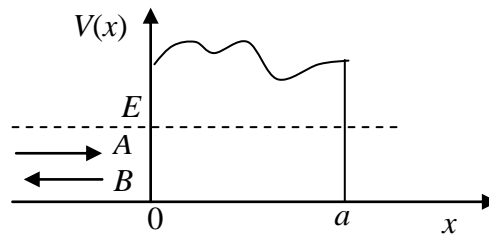
$$\int_0^a p(x)dx = n\pi\hbar$$

Kasus khusus jika $V(x)=0$ maka $p(x)=\sqrt{2mE}$, dan $pa=n\pi\hbar$ sehingga energi partikel adalah

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

sebagaimana telah diperoleh dalam sumur potensial tak terhingga.

Dalam Bab 3.2 sudah dikemukakan terobosan partikel melalui potensial penghalang. Sekarang akan diperlihatkan metoda WKB untuk menjelaskan mekanisme terobosan (*tunneling*). Misalkan potensial berbentuk persegi dengan bentuk atap sebarang seperti dalam Gb.8.3. Misalkan partikel datang dari kiri dengan energi $E < V(x)$.



Gb.8.3 Potensial penghalang dengan bentuk atap sebarang, $E < V(x)$.

Karena $E < V(x)$ dalam daerah $0 \leq x \leq a$, maka $p = \sqrt{2m(E - V(x))}$ merupakan imajiner sehingga fungsi gelombang partikel

$$\varphi(x) = \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx} \quad (8.8.9)$$

Di daerah $x < 0$ berlaku:

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (8.8.10)$$

di mana A adalah amplitudo gelombang datang, B amplitudo gelombang terpantul dan $k = \sqrt{2mE} / \hbar$. Di daerah $x > a$, misalkan fungsi gelombang partikel adalah

$$\varphi(x) = Fe^{ikx} \quad (8.8.11a)$$

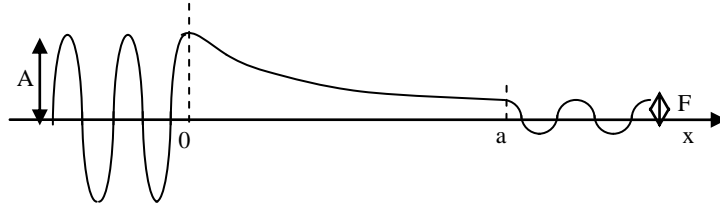
Dengan F adalah amplitudo transmisi maka tranmittansi adalah

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (8.8.11b)$$

Dalam daeran $0 \leq x \leq a$, berdasarkan persamaan (8.8.9) aproksimasi WKB memberikan

$$\varphi(x) = \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx} \quad (8.8.12)$$

Dalam hal ini hanya diambil exponential-negatif saja karena fungsi dengan eksponensial-positif tidak memiliki arti fisis. Gb.8.4 memperlihatkan keseluruhan fungsi gelombang.



Gb.8.4 Fungsi gelombang keseluruhan dari partikel.

Dari persamaan (8.8.12) dan Gb. 8.4 terungkap bahwa amplitudo-amplitudo gelombang partikel datang dan transmisi ditentukan oleh penurunan eksponensial dalam daerah $0 < x < a$, sehingga koefisien transmisi dapat dinyatakan

$$\frac{|F|}{|A|} \propto e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^a p(x) dx} \quad (8.8.13)$$

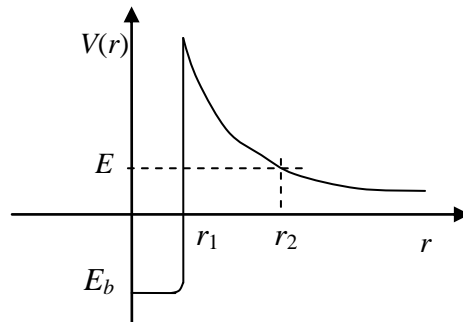
dan transmittansi

$$T = e^{-2\gamma} \quad \text{dengan} \quad \gamma = \frac{1}{\hbar} \int_0^a p(x) dx \quad (8.8.14)$$

8.9 Teori Peluruhan Partikel- α

Partikel- α adalah partikel yang memiliki 2 proton (+2e) dan 2 neutron yang terdapat di dalam inti radioaktif. Partikel ini terikat oleh gaya inti, tetapi ia memiliki peluang melepaskan diri gaya inti itu.

George Gamow (1928) dan pada tempat terpisah, Condon dan Gurney mengemukakan teori peluruhan- α . Mereka menggambarkan kurva potensial seperti Gb. 8.5. Dalam gambar diperlihatkan r_1 sebagai jarak jangkauan gaya tarik inti (jari-jari inti) dengan energi ikat E_b , dan di luar itu gaya berubah menjadi gaya dorong.



Gb. 8.5 Potensial model Gamow dari partikel alfa dalam inti radioaktif.

Jika E adalah energi partikel- α yang diemisikan, energi itu sama dengan potensial di r_2

$$E = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (8.9.1)$$

Maka dalam daerah $r_1 < r < r_2$ parameter γ dalam persamaan (8.8.2) adalah

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m_\alpha \left(\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right)} dr = \frac{\sqrt{2m_\alpha E}}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{\frac{r_2}{r} - 1} dr \\ &= \frac{\sqrt{2m_\alpha E}}{\hbar} \left[r_2 \cos^{-1} \sqrt{\frac{r_1}{r_2}} - \sqrt{r_1(r_2 - r_1)} \right]\end{aligned}\quad (8.9.2)$$

Karena $r_1 \ll r_2$ maka $\theta = \cos^{-1} \sqrt{r_1/r_2}$ dekat dengan $\pi/2$ atau katakanlah $\theta = \pi/2 - \sqrt{r_1/r_2}$ sehingga bersama dengan persamaan (8.9.1) diperoleh

$$\gamma = \frac{\sqrt{2m_\alpha E}}{\hbar} \left[\frac{\pi}{2} r_2 - 2\sqrt{r_1 r_2} \right] = K_1 \frac{Z}{\sqrt{E}} - K_2 \sqrt{Z r_1} \quad (8.9.3)$$

di mana

$$K_1 = \frac{e^2 \pi \sqrt{2m_\alpha}}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = 1,98 \text{ MeV}^{1/2}; \quad K_2 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \frac{\pi \sqrt{2m_\alpha}}{\hbar} = 1.485 \text{ fm}^{-1/2} \quad (8.9.4)$$

Dalam hal ini telah digunakan $m = 4,0026$ au dan $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$. Jari-jari r_1 dapat didekati dengan rumus $r_1 \approx (1.07 \text{ fm}) A^{1/3}$ di mana $A = Z + N$ yakni jumlah proton dan neutron dalam inti.

Dari hasil di atas dan persamaan (8.8.14), peluang partikel- α menumbuk dinding adalah $\exp(-2\gamma)$. Jika diandaikan partikel- α mempunyai kecepatan rata-rata dalam inti adalah v , maka frekuensi tumbukan pada dinding adalah $v/2r_1$. Jadi peluang emisi per satuan waktu adalah $(v/2r_1) \exp(-2\gamma)$. Dengan demikian umur inti adalah sekitar

$$\tau = \frac{2r_1}{v} e^{2\gamma} \quad (8.9.5a)$$

Energi partikel- α yang diemisikan adalah $E = (m_p - m_d - m_\alpha)c^2$, dengan m_p , m_d dan m_α masing-masing adalah massa inti *parent*, massa inti *daughter*, dan massa partikel- α . E dapat didekati dengan $E = \frac{1}{2} m_\alpha v^2$ sehingga

$$\tau = \sqrt{\frac{2m_\alpha}{E}} r_1 e^{2\gamma} \quad (8.9.5b)$$

Persamaan terakhir dapat digunakan untuk menentukan umur inti.

Soal-soal

8.1 Partikel dalam sumur potensial tak berhingga dimensi-satu dengan $V=0$ dalam daerah $0 < x < 2a$ dan $V=\infty$ dalam daerah lainnya. Andaikan elektron berada pada keadaan dasarnya; jika ada gangguan αx dengan α adalah konstanta tentukanlah energi dan fungsi keadaannya hingga koreksi order pertama.

8.2 Suatu osilator harmonis dimensi-satu (sepanjang sumbu-x) mengalami gangguan $b x \langle \hat{H}^{(0)} \rangle$ dengan b adalah konstanta dan $\hat{H}^{(0)}$ adalah Hamiltonian osilator tanpa gangguan. Jika awalnya osilator berada pada keadaan dasarnya tentukanlah energi dan fungsi keadaannya hingga koreksi order pertama.

8.3 Tinjaulah fungsi gelombang $\varphi(x) = x^\gamma (1-x^2)$ untuk elektron dalam sumur potensial tak berhingga; γ adalah parameter. Hitunglah energi dasar dengan metoda variasi jika Hamiltonian electron adalah:

$$(-\hbar^2 / 2m_e) d^2 / dx^2 .$$

8.4 Gunakanlah fungsi gelombang $\psi(x) = \exp(-\gamma x^2)$ di mana γ adalah parameter untuk menentukan energi dasar osilator harmonik dengan Hamiltonian:

$$(-\hbar^2 / 2m_e) d^2 / dx^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 .$$

8.5 Pandanglah potensial $V = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \gamma x^4$ dari suatu osilator (disebut osilator tak-harmonis). Jika suku kedua dipandang sebagai gangguan, tentukanlah energi dan fungsi gelombang keadaan dasar hingga koreksi order pertama.

8.6 Atom hidrogen ditempatkan dalam medan magnet statik $\vec{B} = \hat{i} B_x + \hat{k} B_z$ di mana $B_z \gg B_x$. Jika elektron berada pada keadaan dasarnya, lakukanlah analisa tentang dampak gangguan itu.

8.7 Persamaan Schrödinger untuk rotator pejal dalam bidang datar dengan medan listrik \mathcal{E} pada bidang yang sama, adalah

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} - (E + \mu \mathcal{E} \cos\varphi) \Phi = 0$$

di mana I adalah momen kelembaman, μ momen dipol listrik dan φ sudut rotasi. Dengan menyatakan $-\mu \mathcal{E} \cos\varphi$ sebagai gangguan, tunjukkan bahwa energi terkoreksi hingga order kedua adalah:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} m^2 + \frac{I \mu^2}{\hbar^2 (4m^2 - 1)} \mathcal{E}^2 \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

8.8 Dengan basis fungsi-fungsi ortonormal $\varphi_i, i=1, 2$ bentuk matriks Hamiltonian suatu sistem adalah

$$\hat{H} = -E_0 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$

Tentukanlah harga-harga eigen energi dari \hat{H} berikut fungsi-fungsi eigen bersangkutan.

8.9 Dengan basis fungsi-fungsi ortonormal φ_i , $i=1, 2, 3, 4$ bentuk matriks Hamiltonian suatu sistem adalah

$$\hat{H} = \hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Tentukanlah harga-harga eigen energi dari \hat{H} berikut fungsi-fungsi eigen bersangkutan.

BAB 9 GANGGUAN BERGANTUNG WAKTU

Dalam teori ini akan ditunjukkan bahwa dengan gangguan yang bergantung waktu, elektron akan berpeluang bertransisi dari suatu fungsi keadaan awal ke suatu fungsi keadaan akhir. Transisi itu terkait dengan absorpsi atau emisi foton.

9.1 Gangguan Bergantung Waktu

Dalam bagian 8.1 telah dibahas metoda aproksimasi untuk gangguan kecil yang tidak bergantung waktu. Sekarang akan dibahas gangguan yang bergantung waktu, yang secara umum berbentuk $\hat{G}(r,t) = \hat{G}^o(r)\varphi(t)$. Hamiltonian total adalah:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)}(r) + \hat{G}(r,t) \quad (9.1.1)$$

di mana $\hat{H}^{(0)}$ adalah Hamiltonian tanpa gangguan dengan fungsi-fungsi stasioner $\{\varphi_i^{(0)}(r,t)\}$ sebagai fungsi eigen yang orthonormal:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_i^{(0)}(r,t)}{\partial t} = \hat{H}^{(0)} \varphi_i^{(0)}(r,t) \quad (9.1.2a)$$

$$\varphi_i^{(0)}(r,t) = \varphi_i^{(0)}(r) e^{-iE_i^{(0)}t/\hbar} \quad (9.1.2b)$$

di mana $\{E_i^{(0)}\}$ adalah nilai eigen energi yang stasioner. Karena Hamiltonian total \hat{H} bergantung waktu maka energi tak bisa stasioner. Masalahnya sekarang adalah bagaimana menentukan fungsi gelombang bagi \hat{H} dari fungsi-fungsi stasioner $\{\varphi_i^{(0)}(r,t)\}$.

Misalkan $\{\varphi_i(r,t)\}$ adalah fungsi-fungsi eigen bagi \hat{H} dengan mana berlaku:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_i(r,t)}{\partial t} = \hat{H} \varphi_i(r,t) = [\hat{H}^{(0)}(r) + \hat{G}(r,t)]\varphi_i(r,t) \quad (9.1.3)$$

Harus disadari bahwa sebelum ada gangguan, sistem benar-benar pada fungsi keadaan yang stasioner, misalnya $\varphi_i^{(0)}(r,t)$, dan segera gangguan itu masuk, sistem berada pada fungsi yang merupakan campuran dari fungsi-fungsi stasioner. Seperti dalam paragraf 6.1, $\varphi_i(r,t)$ dapat dinyatakan sebagai kombinasi linier dari fungsi-fungsi stasioner :

$$\varphi_i(r,t) = \sum_k a_{ik}(t) \varphi_k^{(0)}(r,t) \quad (9.1.4)$$

di mana $a_{ik}(t)$ adalah koefisien kombinasi yang juga bergantung waktu. Substitusi persamaan (9.4) ke persamaan (9.1.3) menghasilkan:

$$\sum_k a_{ik}(t) \hat{H}^{(0)} \varphi_k^{(0)}(r,t) + \sum_k a_{ik}(t) \hat{G}(r,t) \varphi_k^{(0)}(r,t)$$

$$= i\hbar \sum_k \frac{\partial a_{ik}(t)}{\partial t} \varphi_k^{(0)}(r,t) + i\hbar \sum_k a_{ik}(t) \frac{\partial \varphi_k^{(0)}(r,t)}{\partial t}$$

Sesuai dengan persamaan (9.1.2a), suku pertama di sebelah kiri sama dengan suku kedua di sebelah kanan; oleh sebab itu

$$\sum_k a_{ik}(t) G(r,t) \varphi_k^{(0)}(r,t) = i\hbar \sum_k \frac{\partial a_{ik}(t)}{\partial t} \varphi_k^{(0)}(r,t)$$

Andaikanlah pada akhir gangguan, sistem menempati keadaan $\varphi_f^{(0)}(r,t)$. Oleh sebab itu, dengan mengalikan $\varphi_f^{(0)*}(r,t)$ dari sebelah kiri pada persamaan di atas lalu mengintegrasinya, akan diperoleh:

$$\sum_k a_{ik}(t) \int \varphi_f^{(0)*}(r,t) G(r,t) \varphi_k^{(0)}(r,t) dv = i\hbar \sum_k \frac{\partial a_{ik}(t)}{\partial t} \int \varphi_f^{(0)*}(r,t) \varphi_k^{(0)}(r,t) dv$$

Integral sebelah kanan mempunyai harga hanya jika $k=f$. Jadi persamaan di atas dapat sederhana menjadi,

$$\frac{\partial a_{if}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k a_{ik}(t) \int \varphi_f^{(0)*}(r,t) G(r,t) \varphi_k^{(0)}(r,t) dv \quad (9.1.5)$$

Persamaan ini menggambarkan laju pertumbuhan koefisien bagi percampuran keadaan awal mulai dari awal hingga akhir gangguan. Pada permulaan kita mengandaikan sistem berada sepenuhnya pada keadaan $\varphi_i^{(0)}(r,t)$, sehingga pada $t=0$, $a_{ii}=1$ dan semua $a_{ik}=0$. Diasumsikan bahwa beberapa saat sejak gangguan dimulai, a_{ii} masih mendekati satu sedangkan semua a_{ik} dapat diabaikan terhadap a_{ii} . Jadi, suku paling penting dalam persamaan (9.1.5) adalah yang mempunyai indeks $k=i$, sehingga dengan menggunakan persamaan (9.1.2b):

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{if}(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \int \varphi_f^{(0)*}(r,t) G(r,t) \varphi_i^{(0)}(r,t) dv \\ &= \frac{1}{i\hbar} G_{fi}^o(r) u(t) e^{i(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})t/\hbar} \end{aligned} \quad (9.1.6a)$$

di mana telah dimisalkan $G(r,t) = G^o(r)u(t)$ dan

$$G_{fi}^o = \int \varphi_f^{(0)*}(r,t) G^o(r) \varphi_i^{(0)}(r,t) dv. \quad (9.1.6b)$$

Selanjutnya, persamaan (9.1.6a) diintegrasikan sebagai berikut:

$$a_{if}(T) - a_{if}(0) = \frac{G_{fi}^o}{i\hbar} \int_0^T dt u(t) e^{i(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})t/\hbar}$$

Tetapi seperti disebutkan di atas, pada permulaan a_{if} dapat diabaikan; selain itu $(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})/\hbar = \omega_{fi}$. Jadi

$$a_{if}(T) = \frac{G_{fi}^o}{i\hbar} \int_0^T dt u(t) e^{i\omega_{fi}t} \quad (9.1.7)$$

Persamaan terakhir ini bila dikuadrat, $|a_{if}|^2$, bisa diartikan sebagai ukuran dari probabilitas transisi dari keadaan stasioner awal $\varphi_i^{(0)}(r)$ ke keadaan stasioner akhir $\varphi_f^{(0)}(r)$. Peluang bertransisi rata-rata didefinisikan sebagai berikut:

$$P_{if} = \frac{1}{T} |a_{if}(T)|^2 \quad (9.1.8)$$

Untuk memperoleh gambaran lebih jelas misalkanlah medan listrik $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_o \cos \omega t$ berinteraksi dengan elektron dalam atom. Seperti telah disinggung dalam Bab 3.10, interaksi antara medan dan momen dipol terinduksi $\vec{\mu} = e\vec{r}$, yakni

$$\hat{H}_D = \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}} = (e\mathcal{E}_o r \cos \theta) \cos \omega t. \quad (9.1.9)$$

merupakan gangguan terhadap keadaan stasioner atom. Dalam persamaan (9.1.9), misalkan medan listrik dipandang pada sumbu-z. Sesuai dengan persamaan (9.1.6b), maka

$$G_{fi}^o = e\mathcal{E}_o \int \psi_f^{(0)}(r) [r \cos \theta] \psi_i^{(0)}(r) dv = e\mathcal{E}_o M_{fi}$$

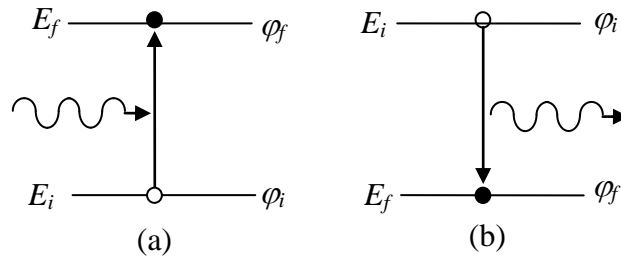
sehingga persamaan (9.1.7) menjadi

$$\begin{aligned} a_{if}(T) &= \frac{e\mathcal{E}_o M_{fi}}{i\hbar} \int_0^T dt \cos \omega t e^{i\omega_{fi}t} \\ &= \frac{e\mathcal{E}_o M_{fi}}{i2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)T} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)T} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right] \end{aligned} \quad (9.1.10a)$$

Dalam kasus absorpsi di sekitar $\omega = \omega_{fi}$, suku pertama dapat diabaikan. Untuk kasus ini peluang bertransisi dalam persamaan (9.3) adalah:

$$|a_{if}(T)|^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}_o^2 |M_{fi}|^2 \sin^2[(\omega_{fi} - \omega)T/2]}{4\hbar^2 [(\omega_{fi} - \omega)/2]^2} \quad (9.1.10b)$$

Jelas bahwa pada $\omega = \omega_{fi}$ syarat terjadi resonansi, artinya peluang transisi paling besar. Dalam keadaan ini, seperti diperlihatkan dalam Gb.9.1, transisi itu berlangsung karena mengabsorbpsi foton dari gelombang elektromagnet, dan elektron bertransisi dari tingkat energi E_i ke tingkat energi E_f yang lebih tinggi.

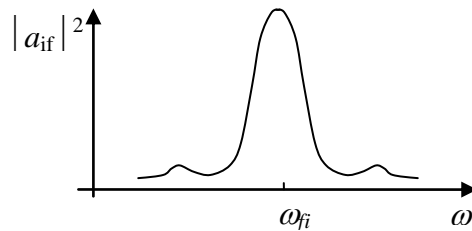


Gb.9.1 Transisi elektron karena absorpsi foton (a) dan emisi foton (b).

Untuk kasus emisi di mana $\omega = \omega_{fi}$ diperoleh rumusan yang sama dengan persamaan (9.10). Transisi ini disebut juga transisi stimulatory yang merupakan dasar bagi mekanisme laser. Energi foton yang diserap sama dengan beda energi kedua keadaan:

$$\Delta E_{fi} = |E_f - E_i| = \hbar \omega_{fi} \quad (9.1.11)$$

Dalam suatu eksperimen digunakan medan yang frekuensinya meliputi suatu daerah tertentu dengan amplitudo ε_0 yang tetap. Dengan demikian maka persamaan (9.10) akan meliputi daerah frekuensi tersebut. Hasilnya lebih kurang seperti diperlihatkan dalam Gb.9.2.



Gb.9.2 Peluang bertransisi sebagai fungsi ω .

9.2 Resonansi Magnetik

Ada dua macam resonansi magnetik, yakni resonansi spin elektron (Electron Spin Resonance, ESR) dan resonansi magnetik inti (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR). ESR adalah penyerapan gelombang elektromagnet (umumnya gelombang mikro) oleh elektron tak berpasangan dalam medan magnet statik. Elektron tak berpasangan ditemukan dalam atom hidrogen, ion-ion dan molekul-molekul radikal dalam keadaan dasar.

Seperti telah dikemukakan dalam paragraf 6.5, jika suatu elektron bebas ditempatkan dalam medan magnet statik B_0 , interaksi antara dipol magnet spinnya dengan medan itu adalah

$$\hat{H} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_0 = g \frac{\beta_e}{\hbar} B_0 \hat{S}_z \quad (9.2.1)$$

di mana medan B_0 dipandang pada sumbu-z. Dengan itu maka energi untuk keadaan $|\alpha\rangle$ adalah:

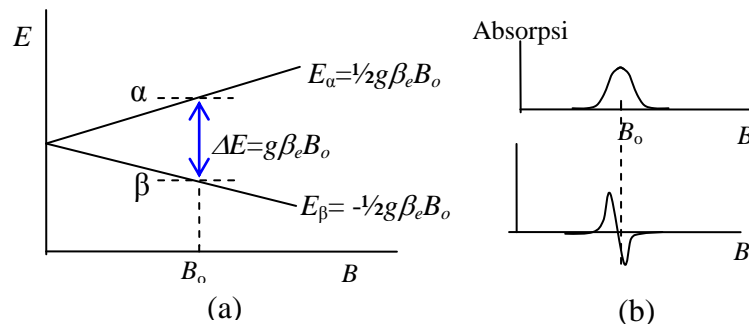
$$E_\alpha = \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle = g \frac{\beta_e}{\hbar} B_0 \langle \alpha | \hat{S}_z | \alpha \rangle = \frac{1}{2} g \beta_e B_0 \quad (9.2.2a)$$

dan untuk keadaan $|\beta\rangle$ adalah:

$$E_{\beta} = \langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle = g \frac{\beta_e}{\hbar} B_o \langle \beta | \hat{S}_z | \beta \rangle = -\frac{1}{2} g \beta_e B_o \quad (9.2.2b)$$

Kedua tingkat energi itu digambarkan dalam Gb.9.3a sebagai fungsi medan magnet statik. Di dalam medan magnet statik tersebut, sesuai dengan aturan Boltzmann, elektron-elektron menempati keadaan berenergi rendah, yakni keadaan $|\beta\rangle$. Sekarang misalkan selain medan magnet statik B_o , diberikan pula medan magnet berosilasi $B_1 \cos \omega t$ pada sumbu-x; maka interaksi elektron itu dengan medan berosilasi adalah

$$\hat{H}_1 = g \frac{\beta_e}{\hbar} B_1 \hat{S}_x \cos \omega t \quad (9.2.3)$$



Gb. 9.3 (a) Tingkat-tingkat energi elektron dalam medan statik B_o ; (b) sinyal absorpsi dan turunannya (ESR).

Berdasarkan sifat operator spin \hat{S}_x jelas bahwa jika pada awalnya spin elektron berada pada keadaan $|\beta\rangle$, maka interaksi itu akan menyebabkan spin elektron dapat bertransisi ke keadaan $|\alpha\rangle$. Transisi itu berlangsung karena spin mengabsorpsi foton dengan frekuensi ω dari medan B_1 . Hubungan antara frekuensi dan medan B_o adalah:

$$\omega_o = \frac{g \beta_e}{\hbar} B_o \quad (9.2.4)$$

sedangkan probabilitas transisi (\propto intensitas) diungkapkan oleh

$$P \propto (g \beta_e B_1)^2 \frac{\sin^2[(\omega_o - \omega)T / 2]}{[(\omega_o - \omega) / 2]^2} \quad (9.2.5)$$

Persamaan (9.2.4) disebut syarat resonansi, dan peristiwa ini dikenal sebagai ESR. Untuk $B_o=0,34$ tesla, frekuensi resonansi adalah $\nu_o=2 \times 9,273 \times 10^{24} \text{ J/T} \times 0,34 \text{ T} / (6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}) = 9,5 \times 10^9 \text{ Hz}$ atau 9,5 GHz (microwave). Gambar Gb.9.3b di atas memperlihatkan signal ESR hasil transisi absorpsi. Berdasarkan alasan teknis, signal ESR yang diamati merupakan turunan dari signal absorpsi. Sinyal absorpsi spin elektron bias pecah jika elektron berinteraksi dengan inti atom disekitarnya. Oleh sebab itu, spektroskopi ESR dapat dipakai untuk menentukan struktur molekul.

Mirip dengan elektron, momen dipol magnet suatu proton (inti atom H) adalah

$$\vec{\mu}_N = g_N \frac{\beta_N}{\hbar} \vec{I} \quad (9.2.5)$$

di mana magneton Bohr proton $\beta_N = e\hbar/2m_N = 5,050 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ dan faktor Lande $g_N=5,585$. Andaikanlah momen dipol magnet merasakan medan magnet statik yang harga efektifnya B_o . Interaksi dipol itu dengan medan magnet tersebut adalah

$$\hat{H} = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}_o = -g_N \frac{\beta_N}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B}_o = -g_N \frac{\beta_N}{\hbar} B_o \hat{I}_z \quad (9.2.6)$$

Dengan fungsi spin proton $|\alpha\rangle$ dan $|\beta\rangle$ maka energi keadaan masing-masing adalah

$$\begin{aligned} E_\alpha &= -g_N \frac{\beta_N}{\hbar} B_o \langle \alpha | \hat{S}_z | \alpha \rangle = -\frac{1}{2} g_N \beta_N B_o \\ E_\beta &= -g_N \frac{\beta_N}{\hbar} B_o \langle \beta | \hat{I}_z | \beta \rangle = \frac{1}{2} g_N \beta_N B_o \end{aligned} \quad (9.2.7)$$

Jadi, frekuensi resonansi adalah

$$\omega_o = \frac{\Delta E}{\hbar} = g_N \frac{\beta_N}{\hbar} B_o = \gamma_N B_o \quad (9.2.8)$$

di mana $\gamma_N = g_N \frac{\beta_N}{\hbar}$ disebut rasio giromagnetik inti. Dalam prakteknya, frekuensi di atas adalah frekuensi medan magnet bolak-balik yang diberikan tegak lurus terhadap medan luar. Sesuai dengan persamaan (9.20), frekuensi 100 MHz identik dengan medan magnet 2,348 T.

Sesungguhnya, medan efektif yang dirasakan proton di dalam molekul, lebih kecil daripada medan yang diberikan dari luar. Hal ini disebabkan oleh adanya efek perisai yang ditimbulkan oleh elektron-elektron atau awan elektron di sekitar proton. Jadi, jika B adalah medan magnet luar yang diberikan maka medan efektif B_o yang dirasakan oleh proton dituliskan seperti:

$$B_o = B(1 - \sigma) \quad (9.21)(9.2.9)$$

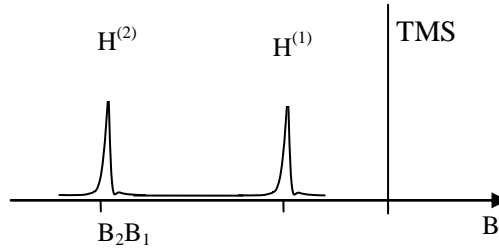
di mana σ disebut konstanta perisai (*shielding*) yang di alami proton karena kehadiran awan elektron di sekitarnya. Oleh sebab itu persamaan (9.2.8) harus dituliskan seperti

$$\omega_o = \frac{\Delta E}{\hbar} = g_N \frac{\beta_N}{\hbar} B(1 - \sigma) \quad (9.2.10)$$

Andaikan suatu alat NMR beroperasi pada frekuensi tetap ω_o dan cuplikan yang di amati adalah suatu senyawa yang mengandung dua proton yang berbeda lingkungan kimiawinya, misalnya proton-1 dengan tetapan perisai σ_1 dan proton-2 dengan σ_2 di mana $\sigma_1 > \sigma_2$. Maka $B_o = B_1(1 - \sigma_1) = B_2(1 - \sigma_2)$, sehingga $B_1 > B_2$. Signal NMR-nya adalah seperti Gb. 9.4.

Perbedaan posisi absorpsi suatu proton dengan posisi absorpsi proton acuan didefenisikan sebagai pergeseran kimia (*chemical shift*). Senyawa acuan yang biasa digunakan adalah tetrametilsilan (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Keempat metil memiliki tetapan perisai yang sama besar sehingga

memberikan satu signal absorpsi yang besar pada medan yang lebih tinggi dibandingkan dengan semua proton molekul organik. Jadi, konstanta perisainya paling besar.



Gb. 9.4 Sinyal NMR dari dua proton yang berbeda lingkungan.

9.3 Radiasi Semi-Klasik

Secara klasik Hamiltonian suatu elektron dalam medan elektromagnet adalah:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{EM} &= \frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m} - e\phi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e}{m}i\hbar\vec{A}\cdot\vec{\nabla} + \frac{e^2}{2m}A^2 - e\phi\end{aligned}\quad (9.3.1)$$

di mana ϕ dan \vec{A} masing-masing adalah potensial skalar dan potensial vektor dari medan elektromagnet, yang memenuhi persamaan:

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A} \\ \vec{E} &= -\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\end{aligned}\quad (9.3.2)$$

Dalam daerah-daerah yang tidak mengandung muatan bebas, potensial skalar haruslah sama dengan nol. Selain itu, jika medan cukup lemah maka A^2 dapat diabaikan. Dengan asumsi-asumsi itu maka Hamiltonian dalam persamaan (9.2.1) berubah menjadi lebih sederhana seperti berikut:

$$\hat{H}_{EM} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e}{m}i\hbar\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\quad (9.3.3)$$

Selanjutnya, jika elektron tersebut terikat dalam atom, Hamiltonian di atas harus dilengkapi dengan potensial V ,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V - \frac{e}{m}i\hbar\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\quad (9.3.4)$$

Jelaslah bahwa suku ketiga merupakan gangguan terhadap suku-suku sebelumnya; untuk itu dapat dituliskan

$$\hat{H}^{(0)}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (9.3.5)$$

$$\hat{G}(r,t) = -\frac{e}{m}i\hbar\vec{A}\cdot\vec{\nabla} = \frac{e}{m}\vec{A}\cdot\vec{p} = \frac{eA}{m}\hat{p}_o$$

di mana p_o adalah komponen momentum pada arah \vec{A} .

Andaikanlah gelombang elektromagnetik berupa gelombang bidang, sehingga potensial vektor dapat diungkapkan oleh:

$$\vec{A} = \vec{A}_o \left[e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \right] \quad (9.3.6)$$

di mana bidang polarisasi gelombang tegak lurus arah penjalaran (transversal), $\vec{A}\cdot\vec{k} = 0$. Merujuk pada persamaan (9.1.7) maka diperoleh

$$a_{f_i}(T) = -\frac{1}{\hbar} \left[G_{f_i}^{(1)} \frac{e^{i(\omega_f - \omega)T} - 1}{\omega_f - \omega} + G_{f_i}^{(2)} \frac{e^{i(\omega_f + \omega)T} - 1}{\omega_f + \omega} \right] \quad (9.3.7)$$

dengan

$$G_{f_i}^{(1)} = e \frac{A_o}{m_e} \int \varphi_f^{(0)} \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{p}_o \right] \varphi_i^{(0)} dv \quad (9.3.8)$$

$$G_{f_i}^{(2)} = e \frac{A_o}{m_e} \int \varphi_f^{(0)} \left[e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{p}_o \right] \varphi_i^{(0)} dv$$

Selanjutnya, untuk kasus absorpsi, misalnya di sekitar $\omega = \omega_f$ (lihat Gb.9.1a), maka suku kedua dalam persamaan (9.3.7) dapat diabaikan. Dengan demikian maka peluang bertransisi sebanding dengan:

$$|a_{f_i}(T)|^2 = |G_{f_i}^{(1)}|^2 \frac{\sin^2(\omega_f - \omega)T / 2}{[(\omega_f - \omega) / 2]^2} \quad (9.31)(9.3.9)$$

Persamaan ini mirip dengan persamaan (9.1.10). Untuk kasus emisi di mana $\omega_f = -\omega$ atau $\omega_f = \omega$, (lihat Gb.9.1b) transisi berlangsung dari tingkat energi E_i yang lebih tinggi ke E_f yang lebih rendah. Jadi, suku kedua dari persamaan (9.3.7) menjadi dominant. Peluang bertransisi sama dengan persamaan (9.3.9) dengan menggunakan $\omega_f + \omega$.

Masalah yang belum dibahas adalah bagaimana menghitung G_{f_i} dalam persamaan (9.3.8). Untuk itu, pertama-tama dilakukan penguraian eksponensial berikut:

$$e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 \pm i\vec{k}\cdot\vec{r} \mp \frac{(\vec{k}\cdot\vec{r})^2}{2} + \dots \quad (9.3.10)$$

Jika diambil aproksimasi paling kasar (disebut aproksimasi dipol) maka integral dalam persamaan (9.3.7) adalah:

$$\int \varphi_f^{(0)} \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{p}_o \right] \varphi_i^{(0)} dv \approx \int \varphi_f^{(0)} \hat{p}_o \varphi_i^{(0)} dv = m_e \int \varphi_f^{(0)} \frac{d\vec{r}}{dt} \varphi_i^{(0)} dv$$

Tetapi, sesuai dengan persamaan gerak Heisenberg yang diungkapkan dalam paragraf 2.6 maka

$$\begin{aligned} \int \varphi_f^{(0)} \hat{p}_o \varphi_i^{(0)} dv &= m(i/\hbar) \int \varphi_f^{(0)} \left[\hat{H}^{(0)} \hat{r}_o - \hat{r}_o \hat{H}_o \right] \varphi_i^{(0)} dv \\ &= im\omega_{fi} \int \varphi_f^{(0)} \vec{r}_o \varphi_i^{(0)} dv \end{aligned} \quad (9.3.11)$$

dan selanjutnya:

$$G_{fi}^{(1)} = i \frac{eA_o \omega_{fi}}{\hbar} \int \varphi_f^{(0)} \vec{r}_o \varphi_i^{(0)} dv \quad (9.3.12)$$

karena integral $e \int \varphi_f^{(0)} \vec{r}_o \varphi_i^{(0)} dv$ merupakan momen dipoltransisi. Itu sebabnya aproksimasi di atas disebut aproksimasi dipol.

9.4 Dispersi Cahaya; Kekuatan Osilator

Dalam teori optik klasik, indeks bias material, n , diturunkan dari persamaan

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (9.4.1)$$

dengan N adalah jumlah atom per satuan volume dari material, dan α polarizabilitas atomik. Polarizabilitas itu merupakan respons material terhadap medan listrik, \mathcal{E} , untuk menginduksikan momen dipol listrik:

$$\mu_{ind} = \alpha \mathcal{E} \quad (9.4.2)$$

Dalam paragraf 9.1 telah dikemukakan interaksi antara atom dan gelombang elektromagnet. Dari persamaan (9.3.5) interaksi itu dalam bentuk gangguan adalah:

$$\begin{aligned} G(t) &= \frac{e}{m} i\hbar(\vec{A}\cdot\vec{\nabla}) = g e^{-i\omega t} + g^+ e^{i\omega t} \\ g &= -\frac{e}{2m\omega} \mathcal{E}_o p_o \end{aligned} \quad (9.4.3)$$

di mana p_o adalah komponen momentum elektron searah potensial vektor \vec{A} . Karena gangguan itu, terjadi pergeseran fungsi keadaan dasar molekul dari $\varphi_o^{(0)}(r)$ ke $\varphi_o(r)$. Pergeseran itulah yang menginduksikan momen dipol:

$$\vec{\mu}_{ind} = \int \varphi_o \hat{\mu} \varphi_o dv - \int \varphi_o^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \quad (9.4.4)$$

Sesuai dengan persamaan (9.1.4), fungsi gelombang keadaan dasar atom dapat dituliskan

seperti:

$$\varphi_o(r,t) = \varphi_o^{(0)}(r,t) + \sum_{l \neq 0} a_l(t) \varphi_l^{(0)}(r,t) \quad (9.4.5)$$

Dalam persamaan ini, $\varphi_l^{(0)}(r,t) = \varphi_l^{(0)}(r) \exp(-iE_l^{(0)}t/\hbar)$ di mana $\varphi_l^{(0)}(r)$ adalah fungsi-fungsi keadaan eksitasi yang belum terganggu. Mengacu pada persamaan (9.3.8) maka fungsi keadaan dasar adalah

$$\begin{aligned} \varphi(r,t) = & \varphi_o(r) e^{-iE_o t/\hbar} \\ & - (1/\hbar) \sum_{l \neq 0} \left(\frac{\int \varphi_o^{(0)} \hat{g} \varphi_o^{(0)} dv e^{i(\omega_{l0}-\omega)T}}{\omega_{l0}-\omega} + \frac{\int \varphi_o^{(0)} \hat{g}^+ \varphi_o^{(0)} dv e^{i(\omega_{l0}+\omega)T}}{\omega_{l0}+\omega} \right) \times \varphi_l e^{-iE_l t/\hbar} \end{aligned} \quad (9.4.6)$$

di mana $\omega_{l0} = (E_l^{(0)} - E_o^{(0)})/\hbar > 0$. Untuk kasus absorpsi suku kedua dalam persamaan (9.4.6) dapat diabaikan, sehingga

$$\varphi(r,t) = \left\{ \varphi_o(r) - (e^{-i\omega t}/\hbar) \sum_{l \neq 0} \left[\frac{\int \varphi_o^{(0)} \hat{g} \varphi_o^{(0)} dv}{\omega_{l0}-\omega} \right] \varphi_l \right\} e^{-iE_o t/\hbar} \quad (9.4.7)$$

Substitusi persamaan ini ke persamaan(9.4.4) menghasilkan

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{ind} = & -\frac{1}{\hbar} \sum_{l \neq 0} \frac{1}{\omega_{l0}-\omega} \left\{ \int \varphi_o^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \int \varphi_l^{(0)} \hat{g} \varphi_o^{(0)} dv \langle \varphi_l^{(0)} | \hat{g} | \varphi_o^{(0)} \rangle e^{-i\omega t} \right. \\ & \left. + \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \left[\int \varphi_l^{(0)} \hat{g} \varphi_o^{(0)} dv \right]^* e^{i\omega t} \right\} \end{aligned} \quad (9.4.9)$$

Karena sifat hermit, $\int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv = \int \varphi_o^{(0)} \hat{\mu} \varphi_l dv$.dan dari persamaan(9.4.3)

$$\int \varphi_l^{(0)} \hat{g} \varphi_o^{(0)} dv = -\frac{e\mathcal{E}_o}{2m_e\omega} \int \varphi_l^{(0)} \hat{p} \varphi_o^{(0)} dv = -i\frac{\mathcal{E}_o}{2} \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu}_o \varphi_o^{(0)} dv$$

maka persamaan (9.4.9) menjadi

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{ind} = & i\frac{\mathcal{E}_o}{2\hbar} \sum_{l \neq 0} \left(\frac{1}{\omega_{l0}-\omega} \right) \left\{ \int \varphi_o^{(0)} \hat{\mu} \varphi_l^{(0)} dv \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu}_o \varphi_o^{(0)} dv e^{-i\omega t} \right. \\ & \left. - \left[\int \varphi_o^{(0)} \hat{\mu} \varphi_l^{(0)} dv \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu}_o \varphi_o^{(0)} dv \right]^* e^{i\omega t} \right\} \\ = & \frac{\mathcal{E}_o}{\hbar} \sum_{l \neq 0} \left(\frac{1}{\omega_{l0}-\omega} \right) \left\{ \int \varphi_o^{(0)} \hat{\mu} \varphi_l^{(0)} dv \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu}_o \varphi_o^{(0)} dv \right\} \sin \omega t \end{aligned} \quad (9.4.10)$$

Selanjutnya, dengan memberlakukan harga rata-rata:

$$\overline{\left| \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \right|^2} = \frac{1}{3} \left| \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \right|^2$$

akhirnya diperoleh

$$\bar{\mu}_{ind} = \frac{\epsilon_o}{3\hbar} \sum_{l \neq 0} \frac{\left| \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \right|^2}{\omega_{l0} - \omega} \sin \omega t. \quad (9.4.11)$$

Mengacu ke persamaan klasik (9.4.2) dengan $\epsilon = \epsilon_o \sin \omega t$, maka dari persamaan (9.4.11) diperoleh polarizabilitas atomik,

$$\alpha = \frac{1}{3\hbar} \sum_{l \neq 0} \frac{\left| \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \right|^2}{(\omega_{l0} - \omega)} = \frac{1}{3\hbar} \sum_{l \neq 0} \frac{(\omega_{l0} + \omega) \left| \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \right|^2}{(\omega_{l0}^2 - \omega^2)}$$

yang dapat didekati dengan

$$\alpha \approx \frac{2\omega}{3\hbar} \sum_{l \neq 0} \frac{\left| \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \right|^2}{(\omega_{l0}^2 - \omega^2)} \quad (9.4.12)$$

Sekarang didefinisikan kekuatan osilator sebagai berikut:

$$f_l = \frac{2m_e \omega}{3\hbar e^2} \left| \int \varphi_l^{(0)} \hat{\mu} \varphi_o^{(0)} dv \right|^2 \quad (9.4.13)$$

Selanjutnya dengan itu maka sesuai persamaan (9.4.1), indeks bias adalah

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{e^2}{m_e} \sum_{l \neq 0} \frac{f_l}{\omega_{l0}^2 - \omega^2} \quad (9.4.14)$$

Terlihat jelas bahwa indeks bias bahan bergantung pada frekuensi cahaya yang melalui bahan. Inilah ciri dari sifat dispersif dari bahan.

Soal-soal

9.1. Buktikanlah persamaan (9.1.10a) dan (9.1.10b).

9.2. Dengan menggunakan konsep persamaan gerak Heisenberg, buktikanlah persamaan (9.3.11)

9.3. Gunakanlah persamaan (9.45) untuk menghitung polarizabilitas dengan menggunakan komponen momen dipol $\mu_z = er \cos \theta$.

9.4. Tinjaulah sistem dua tingkat yang sebelum gangguan memenuhi,

$$\hat{H}^{(0)} \varphi_j^{(0)} = E_j^{(0)} \varphi_j^{(0)}; \quad j = 1, 2.$$

Dengan memberikan gangguan $W=W_o \cos \omega t$, misalkan fungsi keadaan adalah

$$\varphi(r,t) = a_1(t)\varphi_1^{(0)}(r)e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} + a_2(t)\varphi_2^{(0)}(r)e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar}$$

(a) Turunkanlah persamaan terkopel berikut:

$$i \frac{da_1}{dt} = \frac{1}{2\hbar} W_{12} e^{i\Delta\omega t} a_2; \quad i \frac{da_2}{dt} = \frac{1}{2\hbar} W_{21} e^{-i\Delta\omega t} a_1$$

di mana

$$W_{ij} = \langle \varphi_i^{(0)} | W | \varphi_j^{(0)} \rangle$$

$$\Delta\omega = (\omega - \omega_{21}) \ll \omega_{21}, \quad \omega_{21} = (E_2^{(0)} - E_1^{(0)})/\hbar > 0.$$

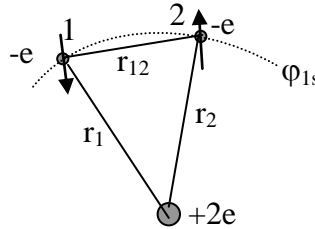
(b) Carilah solusi persamaan terkopel di atas.

BAB 10 ATOM DENGAN SEJUMLAH ELEKTRON

Dalam Bab 6 telah dibahas atom dengan satu elektron. Di sana energi potensial yang dimiliki elektron hanya berasal dari inti saja. Jika atom mengandung sejumlah elektron, energi potensial yang dimiliki satu elektron tidak saja berasal dari inti, tapi juga dari elektron-elektron lainnya. Dengan demikian maka jarak elektron-elektron merupakan variabel di dalam persamaan Schrödinger. Padahal fungsi gelombang yang sudah dikenal adalah fungsi gelombang (s, p, d,...) yang bervariasi jarak elektron-inti. Selain itu, karena ada sejumlah elektron maka fungsi gelombang sistem elektron harus meliputi spin-spin elektron bersangkutan untuk memenuhi aturan Pauli..

10.1 Atom Helium dalam keadaan dasar

Atom helium memiliki dua elektron yang bergerak dalam medan listrik inti bermuatan $Z= +2e$. Selain interaksi tarikan dari inti, kedua elektron saling tolak-menolak dengan gaya Coulomb. Dengan melabeli elektron dengan 1 dan 2, suatu atom helium diperlihatkan dalam Gb. 10.1



Gb. 10.1 Atom helium

Hamiltonian kedua elektron adalah

$$\hat{H} = \hat{H}_1^c + \hat{H}_2^c + V_{ee} \quad (10.1.1)$$

dengan

$$H_i^c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}; \quad i = 1, 2 \quad (10.1.2a)$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (10.1.2b)$$

Masing-masing H_1^c dan H_2^c mirip dengan Hamiltonian elektron dari atom berelektron tunggal (dengan $Z=2$), sedangkan suku V_{ee} adalah potensial Coulomb antara elektron-elektron dengan r_{12} adalah jarak antara kedua.

Fungsi gelombang kedua elektron bisa dipandang sebagai perkalian fungsi masing-masing elektron. Dengan orbital 1s keadaan dasar itu adalah

$$\psi_0(r_1, r_2) = \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) \quad (10.1.3)$$

di mana

$$\varphi_{1s}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{3/2} e^{-2r_i/a_0}; \quad i = 1, 2. \quad (10.1.4)$$

Energi keadaan dasar tersebut adalah

$$\begin{aligned} E_0 &= \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 dV_1 dV_2 \\ &= \int \psi_0^* \hat{H}_1^c \psi_0 dV_1 dV_2 + \int \psi_0^* \hat{H}_2^c \psi_0 dV_1 dV_2 + \int \psi_0^* V_{ee} \psi_0 dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (10.1.5)$$

Perhitungan suku pertama dan kedua adalah sebagai berikut

$$\begin{aligned} \int \psi_0^* \hat{H}_1^c \psi_0 dV_1 dV_2 &= \int \varphi_{1s}^*(r_1) \hat{H}_1^c \varphi_{1s}(r_1) dV_1 \int \varphi_{1s}^*(r_2) \varphi_{1s}(r_2) dV_2 \\ &= \frac{4e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -54,4 eV \\ \int \psi_0^* \hat{H}_2^c \psi_0 dV_1 dV_2 &= \int \varphi_{1s}^*(r_2) \hat{H}_2^c \varphi_{1s}(r_2) dV_2 \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}(r_1) dV_1 \\ &= \frac{4e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -54,4 eV \end{aligned}$$

di mana telah dipakai sifat $\int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}(r_1) dV_1 = \int \varphi_{1s}^*(r_2) \varphi_{1s}(r_2) dV_2 = 1$. Untuk suku ketiga

$$\int \psi_0^* V_{ee} \psi_0 dV_1 dV_2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) dV_1 dV_2$$

Terlihat bahwa variabel jarak di dalam orbital-orbital yang digunakan r_1 dan r_2 , adalah jarak elektron-inti sedangkan r_{12} adalah jarak elektron-elektron. Hal itu menyebabkan perhitungan energi potensial elektron-elektron, menjadi sulit. Untuk sementara persamaan (10.1.5) menjadi

$$E_0 = -108,8 eV + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) dV_1 dV_2 \quad (10.1.6)$$

Hasil eksperimen menunjukkan energi keadaan dasar atom helium adalah $-79 eV$. Itu artinya energi interaksi itu sangat penting untuk dihitung. Ada dua cara untuk menghitung energi potensial elektron-elektron itu, (i) menggunakan teori gangguan dan (ii) menggunakan metoda variasi.

Teori Gangguan

Suku kedua dalam persamaan (10.6) dipandang sebagai koreksi order-1 terhadap energi

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) dV_1 dV_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{2}{a_0} \right)^6 \int e^{-4r_1/a_0} e^{-4r_2/a_0} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \end{aligned} \quad (10.1.7)$$

Aproksimasi yang perlu dilakukan adalah bagaimana menghubungkan jarak elektron-elektron r_{12} menjadi jarak-jarak inti-elektron. Untuk itu $1/r_{12}$ dapat dinyatakan sebagai superposisi produk fungsi-fungsi harmonis sebagai berikut:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} \frac{1}{2\ell+1} \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m_\ell}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m_\ell}(\theta_2, \phi_2) \quad (10.1.8)$$

di mana simbol $r_<$ menyatakan jarak yang lebih kecil dari pada r_1 dan $r_>$ menyatakan jarak yang lebih besar dari pada r_2 ; untuk jelasnya lihat Jackson (1975). Persamaan (10.7) menjadi

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{2}{a_0}\right)^6 \sum_{\ell} \sum_{m_{\ell}} \frac{1}{2\ell+1} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} e^{-4r_1/a_0} e^{-4r_2/a_0} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \times \\ \times \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} Y_{\ell m_{\ell}}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m_{\ell}}(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (10.1.9)$$

Untuk dapat menyelesaikan persamaan di atas digunakan fungsi harmonik bola Y_{00} dari persamaan (5.3.13). Kalikan dan bagikanlah persamaan (10.1.9) dengan

$$Y_{00}(\theta_1, \phi_1) Y_{00}^*(\theta_2, \phi_2) = \frac{1}{4\pi}$$

dengan susunan sebagai berikut.

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2 \epsilon_o} \left(\frac{2}{a_0}\right)^6 \sum_{\ell} \sum_{m_{\ell}} \frac{1}{2\ell+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-4r_1/a_0} e^{-4r_2/a_0} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \\ \times \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} Y_{\ell m_{\ell}}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{00}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \\ \times \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} Y_{00}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell m_{\ell}}(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

Berdasarkan sifat fungsi harmonik bola berlaku

$$\int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} Y_{\ell m_{\ell}}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{00}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 = \\ \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} Y_{00}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell m_{\ell}}(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 = \delta_{0\ell} \delta_{0m_{\ell}}$$

Maka dengan $\ell = 0, m_{\ell} = 0$ diperoleh

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2 \epsilon_o} \left(\frac{2}{a_0}\right)^6 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-4r_1/a_0} e^{-4r_2/a_0} \frac{1}{r_>} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \quad (10.1.10)$$

Sekarang masalahnya adalah bagaimana cara memperlakukan $r_>$ dalam integral. Itu dilakukan bertahap. Integralkan r_1 dari 0 ke r_2 dengan $r_>=r_2$, lalu dari r_2 ke ∞ dengan $r_>=r_1$. Dengan itu maka persamaan (10.1.10) menjadi

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2 \epsilon_0} \left(\frac{2}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty e^{-4r_2/a_0} r_2^2 \left[\int_0^{r_2} \frac{r_1^2}{r_2} e^{-4r_1/a_0} dr_1 + \int_{r_2}^\infty e^{-4r_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \right] dr_2$$

$$= \frac{e^2}{\pi^2 \epsilon_0} \left(\frac{2}{a_0} \right)^6 \left\{ \int_0^\infty e^{-4r_2/a_0} r_2^2 \left(\int_0^{r_2} r_1^2 e^{-4r_1/a_0} dr_1 \right) dr_2 + \int_0^\infty e^{-4r_2/a_0} r_2^2 \left(\int_{r_2}^\infty e^{-4r_1/a_0} r_1 dr_1 \right) dr_2 \right\}$$

Dengan menggunakan rumus-rumus integral 5, 6, dan 7 dalam Apendiks 2 diperoleh hasil akhir

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} \times \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 34 eV \quad (10.1.11)$$

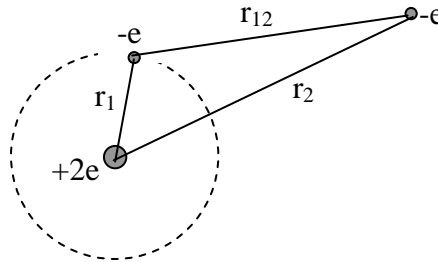
sehingga

$$E_0 = -108,8 + 34 = -74,82 eV \quad (10.1.12)$$

Dibandingkan dengan hasil eksperimen yang $-79eV$, hasil di atas menyimpang 5,3% .

Metoda Variasi

Dalam atom helium, satu elektron bisa lebih dekat ke inti sehingga elektron yang lain mengalami medan inti yang lebih kecil; lihat Gb. 10.2. Dengan pandangan itu maka



Gb. 10.2 Elektron terluar mengalami medan inti lebih kecil.

nomor atom $Z=2$ bisa diganti dengan ζ yang harganya $1 < \zeta < 2$. Hamiltonian dalam persamaan (10.1.1) dituliskan sebagai berikut:

$$\hat{H} = (H_1^c + H_2^c) + \frac{(\zeta - 2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{(\zeta - 2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (10.1.13a)$$

dengan

$$H_1^c = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (10.1.13b)$$

$$H_2^c = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Untuk menghitung energi keadaan dasar atom helium, misalkan fungsi gelombang elektron dalam keadaan dasar itu adalah

$$\psi_0 = \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} \quad (10.1.14)$$

Energi dihitung sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 E_0(\zeta) &= \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 dV_1 dV_2 \\
 &= \int \varphi_{1s}^*(r_1) H_1^{(0)} \varphi_{1s}(r_1) dV_1 + \int \varphi_{1s}^*(r_2) H_2^{(0)} \varphi_{1s}(r_2) dV_1 dV_2 \\
 &\quad + \int \varphi_{1s}^*(r_1) \frac{(\zeta-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \varphi_{1s}(r_1) dV_1 + \int \varphi_{1s}^*(r_2) \frac{(\zeta-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \varphi_{1s}(r_2) dV_1 dV_2 \\
 &\quad + \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}^*(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) dV_1 dV_2
 \end{aligned}$$

atau

$$\begin{aligned}
 E_0(\zeta) &= -\frac{\zeta^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{\zeta^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \\
 &\quad + \frac{(\zeta-2)e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \varphi_{1s}^*(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{1s}(r_1) dV_1 + \int \varphi_{1s}^*(r_2) \frac{1}{r_2} \varphi_{1s}(r_2) dV_2 \right] \\
 &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) dv_1 dV_2
 \end{aligned} \tag{10.1.15}$$

Dalam persamaan di atas telah digunakan sifat

$$\int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}(r_1) dV_1 = \int \varphi_{1s}^*(r_2) \varphi_{1s}(r_2) dV_2 = 1 .$$

Suku pertama dan kedua masing-masing menghasilkan $-\frac{\zeta^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$. Suku ketiga dan keempat dihitung sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 \int \varphi_{1s}^*(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{1s}(r_1) dV_1 &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty r_1 e^{-2\zeta r_1/a_0} dr \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi \\
 &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \frac{1}{(2\zeta/a_0)^2} 4\pi = \frac{\zeta}{a_0}
 \end{aligned}$$

Suku kelima dihitung dengan cara perhitungan teori gangguan yang hasilnya seperti dalam persamaan (10.11). Jadi,

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_{1s}^*(1) \varphi_{1s}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(1) \varphi_{1s}(2) dv_1 dv_2 = \frac{5}{8} \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

Dengan demikian maka

$$\begin{aligned}
E(\zeta) &= 2 \left(-\frac{\zeta^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right) + 2 \frac{(\zeta-2)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\zeta}{a_0} + \frac{5\zeta}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[-\zeta^2 + 2(\zeta-2)\zeta + \frac{5}{8}\zeta \right] \\
&= (27,2 \text{ eV}) \left(\zeta^2 - 4\zeta + \frac{5}{8}\zeta \right)
\end{aligned}$$

Selanjutnya, minimalisasi energi: $dE/d\zeta = 0$, akan memberikan $\zeta = 1,6875$, sehingga energi keadaan dasar menjadi

$$E_0 = (27,2 \text{ eV}) \left[(1,6875)^2 - \frac{27}{8} \times 1,6875 \right] = -77,46 \text{ eV} \quad (10.1.16)$$

Hasil ini menyimpang 2 % dari hasil eksperimen yang -79 eV. Jadi, metoda variasi memberikan hasil yang lebih baik dari pada teori gangguan.

Contoh 10.1 Harga rata-rata $\langle 1/r_1 \rangle$ dan $\langle r_1 \rangle$ dalam keadaan dasar helium

$$\begin{aligned}
\langle 1/r_1 \rangle &= \int \psi_0^* \frac{1}{r_1} \psi_0 dV \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \int e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} \frac{1}{r_1} e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} dV_1 dV_2 \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \int e^{-2\zeta r_1/a_0} \frac{1}{r_1} dV_1 \int e^{-2\zeta r_2/a_0} dV_2 \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty e^{-2\zeta r_1/a_0} \frac{1}{r_1} r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi \times \int_0^\infty e^{-2\zeta r_2/a_0} r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \left(\frac{1}{(2\zeta/a_0)^2} \times 4\pi \right) \left(\frac{2}{(2\zeta/a_0)^3} \times 4\pi \right) \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \left(\frac{a_0}{2\zeta} \right)^2 \left(\frac{a_0}{2\zeta} \right)^3 32\pi^2 \\
&= \frac{\zeta}{a_0}
\end{aligned}$$

Dengan $\zeta = 1,6875$ maka pada keadaan dasar $\langle 1/r_1 \rangle = \frac{\zeta}{a_0} \approx 3,18 \text{ \AA}^{-1}$.

$$\begin{aligned}
\langle r_1 \rangle &= \int \psi_0^* r_1 \psi_0 dv = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \int e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} r_1 e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} dV_1 dV_2 \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \int e^{-2\zeta r_1/a_0} r_1 dV_1 \int e^{-2\zeta r_2/a_0} dV_2 \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty e^{-2\zeta r_1/a_0} r_1 r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi \times \int_0^\infty e^{-2\zeta r_2/a_0} r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \left(\frac{6}{(2\zeta/a_0)^4} \times 4\pi \right) \left(\frac{2}{(2\zeta/a_0)^3} \times 4\pi \right) = \frac{3}{2} \frac{a_0}{\zeta}
\end{aligned}$$

Jadi, pada keadaan dasar $\langle r_1 \rangle = \frac{3}{2} \frac{a_0}{\zeta} \approx 0,47 \text{ \AA}$

10.2 Atom Helium dalam Keadaan Tereksitasi

Misalkan sebuah elektron bertransisi dari orbital ϕ_{1s} ke orbital ϕ_{2s} . Ada dua fungsi basis yang mungkin bagi keadaan eksitasi itu, yakni

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= \phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) \\
\phi_2 &= \phi_{1s}(r_2)\phi_{2s}(r_1)
\end{aligned} \tag{10.2.1}$$

Kedua fungsi di atas adalah fungsi ruang. Dengan kombinasi linier dari kedua fungsi basis di atas dibentuk fungsi keadaan eksitasi

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \tag{10.2.2}$$

Bentuk maktriks Hamiltonian dalam persamaan (3.1.1) dengan menggunakan fungsi-fungsi basis dalam persamaan (3.2.1) adalah:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \tag{10.2.3a}$$

dengan

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dV \tag{10.2.3b}$$

Jika energi keadaan eksitasi adalah E dan overlap antara kedua fungsi basis adalah S_{ij} maka persamaan sekuler adalah

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

Karena

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dV = \delta_{ij}$$

maka persamaan sekuler di atas menjadi

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (10.2.4)$$

Dari determinan sekulernya diperoleh

$$E^2 - (H_{11} + H_{22})E + (H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21}) = 0$$

sehingga

$$E = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21}} \quad (10.2.5)$$

Elemen-elemen matriks H_{ij} dihitung satu-persatu sebagai berikut:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \phi_1^* \hat{H} \phi_1 dV \\ &= \int \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{2s}^*(r_2) \left(\hat{H}_1^c + \hat{H}_2^c + V_{ee} \right) \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) dV_1 dV_2 \\ &= \int \phi_{1s}^*(r_1) \hat{H}_1^c \phi_{1s}(r_1) dV_1 \int \phi_{2s}^*(r_2) \phi_{2s}(r_2) dV_2 + \int \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{1s}(r_1) dV_1 \int \phi_{2s}^*(r_2) \hat{H}_2^c \phi_{2s}(r_2) dV_2 \\ &\quad + \int \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{2s}^*(r_2) V_{ee} \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) dV_1 dV_2 \\ &= E_{1s}(1) + E_{2s}(2) + J_{1s2s} \end{aligned}$$

di mana

$$\begin{aligned} J_{1s2s} &= \int \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{2s}^*(r_2) V_{ee} \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) dV_1 dV_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{2s}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (10.2.6a)$$

Karena $e\phi_{1s}^*(r_1)\phi_{1s}(r_1)$ adalah kerapatan elektron di r_1 dan $e\phi_{2s}^*(r_2)\phi_{2s}(r_2)$ adalah kerapatan elektron di r_2 maka J_{1s2s} menggambarkan potensial Coulomb. Itu sebabnya J_{1s2s} disebut potensial Coulomb antara kedua elektron.

Dengan cara yang sama diperoleh

$$H_{22} = E_{2s}(1) + E_{1s}(2) + J_{2s1s}$$

$H_{22} = H_{11}$ karena $E_{1s}(1) = E_{1s}(2)$, $E_{2s}(1) = E_{2s}(2)$ dan $J_{1s2s} = J_{2s1s}$. Selanjutnya diperoleh

$$H_{12} = K_{1s2s}$$

di mana

$$\begin{aligned}
K_{1s2s} &= \int \phi_1^* V_{ee} \phi_2 dV \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{2s}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}(r_2) \phi_{2s}(r_1) dV_1 dV_2
\end{aligned} \tag{10.2.6b}$$

K_{1s2s} disebut potensial tukar (*exchange*) antara kedua elektron. Dalam hal ini terjadi pertukaran elektron antara orbital ϕ_{1s} dan ϕ_{2s} . Potensial ini tak mempunyai analogi klasik, ini muncul sebagai koreksi kuantum terhadap Coulomb.

Substitusi elemen-elemen matriks di atas ke persamaan (3.2.5) menghasilkan

$$\begin{aligned}
E_1^{(+)} &= E_{1s} + E_{2s} + J_{1s2s} + K_{1s2s} \\
E_1^{(-)} &= E_{1s} + E_{2s} + J_{1s2s} - K_{1s2s}
\end{aligned} \tag{0.2.7}$$

Terlihat, jika interaksi elektron-elektron diabaikan kedua fungsi dalam persamaan (3.23.7) memiliki energi yang sama (berdegenerasi). Tapi jika interaksi elektron-elektron itu tidak diabaikan kedua fungsi keadaan itu akan terpisah dengan tingkat-tingkat energi yang berbeda $2K_{1s2s}$.

Selanjutnya, substitusi masing-masing energi itu ke persamaan sekuler akan menghasilkan koefisien-koefisien c_i yang diperlukan untuk membentuk fungsi keadaan tereksitasi. Hasilnya adalah

$$\begin{aligned}
E_1^{(+)} \rightarrow \psi_1^{(+)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) + \phi_{1s}(r_2) \phi_{2s}(r_1)]
\end{aligned} \tag{10.2.8a}$$

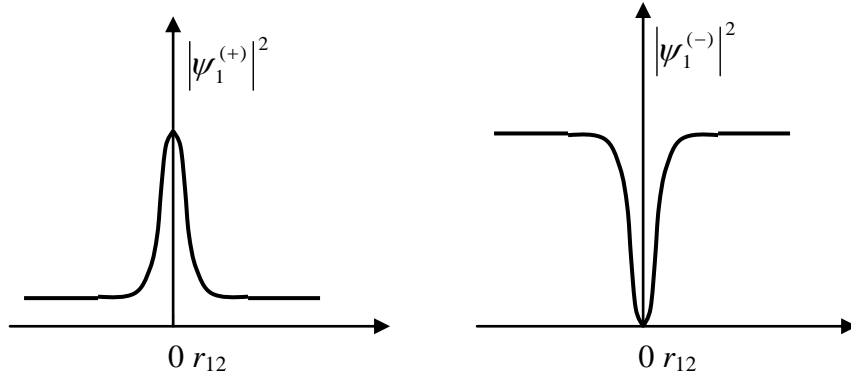
$$\begin{aligned}
E_1^{(-)} \rightarrow \psi_1^{(-)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) - \phi_{1s}(r_2) \phi_{2s}(r_1)]
\end{aligned} \tag{10.2.8b}$$

Jika jarak antara kedua elektron $r_{12} \rightarrow 0$ atau $r_1 = r_2$ maka $\phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) = \phi_{1s}(r_2) \phi_{2s}(r_1)$. Akibatnya,

$$\begin{aligned}
r_1 = r_2 : \quad \psi_1^{(+)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2\phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2)] \\
\psi_1^{(-)} &= 0
\end{aligned} \tag{10.2.9}$$

Dalam Gb. 10.3 diperlihatkan kerapatan peluang $|\psi_1^{(+)}|^2$ dan $|\psi_1^{(-)}|^2$; lihat Atkins et al. (2005). Ketika $r_{12}=0, |\psi_1^{(-)}|^2=0$; artinya tidak ada peluang menemukan kedua elektron pada posisi yang sama dengan fungsi keadaan tereksitasi $\psi_1^{(-)}$. Tetapi, justru peluang itu maksimum dengan fungsi keadaan tereksitasi $\psi_1^{(+)}$. Cekungan $|\psi_1^{(-)}|^2=0$ disebut lubang Fermi. Ini menunjukkan bahwa kedua elektron

pada fungsi keadaan $\psi_1^{(-)}$ cenderung menghindari satu sama lain. Itu sebabnya energi keadaannya lebih rendah daripada $\psi_1^{(+)}$.



Gb. 10.3 Kerapatan peluang $|\psi_1^{(+)}|^2$ dan $|\psi_1^{(-)}|^2$; Atkins et al. (2005).

Sekarang misalkan sebuah elektron bertransisi dari orbital φ_{1s} ke orbital φ_{2p} . Perhitungan untuk keadaan eksitasi ini dapat dilakukan seperti cara di atas. Hasil perhitungan energi dan fungsi-fungsi bersangkutan adalah

$$\begin{aligned} E_2^{(+)} &= E_{1s} + E_{2p} + J_{1s2p} + K_{1s2p} \\ E_2^{(-)} &= E_{1s} + E_{2p} + J_{1s2p} - K_{1s2p} \end{aligned} \quad (10.2.10)$$

$$\begin{aligned} \psi_2^{(+)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)] \\ \psi_2^{(-)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) - \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)] \end{aligned} \quad (10.2.11)$$

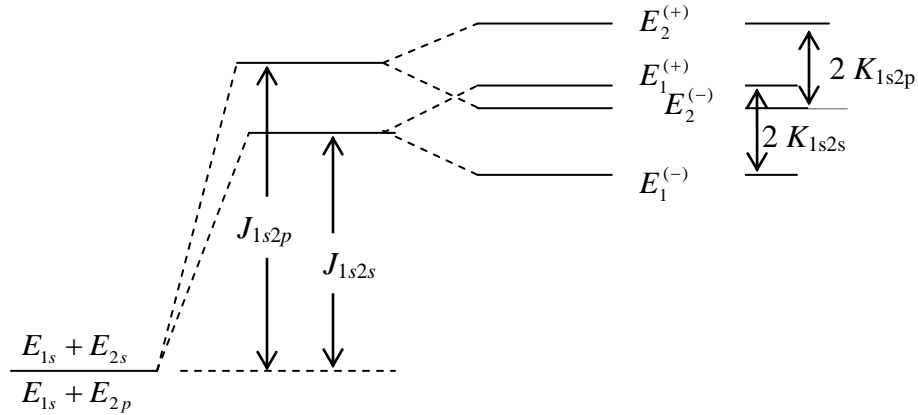
Pembahasan di atas telah menggunakan orbital-orbital atom hidrogen. Dalam bab 2 dikemukakan bahwa energi hanya ditentukan oleh bilangan kuantum n . Jadi, orbital-orbital φ_{2s} , φ_{2px} , φ_{2py} , dan φ_{2pz} , berdegenerasi-4 dengan energi $E_{2s}=E_{2p}$. Jadi, energi $E_1^{(\pm)}$ dalam persamaan (3.2.7) dan energi $E_2^{(\pm)}$ dalam persamaan (3.2.10) hanya dibedakan oleh energi potensial Coulomb dan energi potensial tukar. Jika interaksi elektron-elektron diperlakukan sebagai gangguan seperti dalam paragraf 10.1, akan diperoleh (lihat Levine 1991),

$$\begin{aligned} J_{1s2s} &= \frac{17}{81} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 11.42 eV; & K_{1s2s} &= \frac{16}{729} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 1,19 eV \\ J_{1s2p} &= \frac{59}{243} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 13.21 eV; & K_{1s2p} &= \frac{112}{6561} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 0,93 eV \end{aligned} \quad (10.2.12)$$

Dengan demikian energi-energi keadaan eksitasi adalah

$$\begin{aligned}
E_1^{(+)} &= E_{1s} + E_{2s} + 12,61 \text{ eV} \\
E_1^{(-)} &= E_{1s} + E_{2s} + 10,23 \text{ eV} \\
E_2^{(+)} &= E_{1s} + E_{2p} + 14,14 \text{ eV} \\
E_2^{(-)} &= E_{1s} + E_{2p} + 12,28 \text{ eV}
\end{aligned}
\tag{10.2.13}$$

di mana $E_{1s}+E_{2s}=E_{1s}+E_{2p}=-68\text{eV}$. Energi-energi keadaan eksitasi itu diperlihatkan dalam Gb. 10.4.



Gb. 10.4 Energi-energi keadaan eksitasi-1 dan -2.

Contoh 10.2 Harga rata-rata $\langle 1/r_1 \rangle$ dan $\langle r_1 \rangle$ dalam keadaan tereksitasi

Tinjau keadaan tereksitasi $\psi_2^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)]$

$$\begin{aligned}
\langle 1/r_1 \rangle &= \int \psi_2^{(+)*} \frac{1}{r_1} \psi_2^{(+)} dV \\
&= \int [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)]^* \frac{1}{r_1} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)] dV_1 dV_2 \\
&= \int \varphi_{1s}^+(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{1s}(r_1) dV_1 \int \varphi_{2p}^*(r_2)\varphi_{2p}(r_2) dV_2 + \int \varphi_{1s}^+(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{2p}(r_1) dV_1 \int \varphi_{2p}^*(r_2)\varphi_{1s}(r_2) dV_2 \\
&\quad + \int \varphi_{1s}^+(r_2)\varphi_{2p}(r_2) dV_2 \int \varphi_{2p}^*(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{1s}(r_1) dV_1 + \int \varphi_{1s}^+(r_2)\varphi_{1s}(r_2) dV_2 \int \varphi_{2p}^*(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{2p}(r_1) dV_1
\end{aligned}$$

Gunakan sifat ortonormal dari orbital-orbital atom hidrogen:

$$\int \varphi_{1s}^+(r_2)\varphi_{1s}(r_2) dV_2 = \int \varphi_{2p}^*(r_2)\varphi_{2p}(r_2) dV_2 = 1, \int \varphi_{2p}^*(r_2)\varphi_{1s}(r_2) dV_2 = \int \varphi_{1s}^+(r_2)\varphi_{2p}(r_2) dV_2 = 0$$

dan ambil $\varphi_{2p} = \varphi_{2pz}$, maka

$$\begin{aligned}
\langle 1/r_1 \rangle &= \int \varphi_{1s}^+(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{1s}(r_1) dV_1 + \int \varphi_{2p}^*(r_1) \frac{1}{r_1} \varphi_{2p}(r_1) dV_1 \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty e^{-2\zeta r_1/a_0} \frac{1}{r_1} r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\
&\quad + \frac{1}{32\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^5 \int_0^\infty e^{-\zeta r_1/a_0} r_1^2 \frac{1}{r_1} r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \cos^2 \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \frac{1}{(2\zeta/a_0)^2} 4\pi + \frac{1}{32\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^5 \frac{6}{(\zeta/a_0)^4} \frac{4\pi}{3} = \frac{5}{4} \frac{\zeta}{a_0}
\end{aligned}$$

Jadi, pada keadaan tereksitasi $\langle 1/r_1 \rangle \approx 3,98 \text{ \AA}^{-1}$. Bandingkan dengan $\langle 1/r_1 \rangle \approx 3,18 \text{ \AA}^{-1}$ pada keadaan dasar dalam Contoh 10.1.

$$\begin{aligned}
\langle r_1 \rangle &= \int [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)]^* r_1 [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)] dV_1 dV_2 \\
&= \int \varphi_{1s}^+(r_1) r_1 \varphi_{1s}(r_1) dV_1 + \int \varphi_{2p}^*(r_1) r_1 \varphi_{2p}(r_1) dV_1 \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty e^{-2\zeta r_1/a_0} r_1 r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\
&\quad + \frac{1}{32\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^5 \int_0^\infty e^{-\zeta r_1/a_0} r_1^2 r_1 r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \cos^2 \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \frac{6}{(2\zeta/a_0)^4} 4\pi + \frac{1}{32\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^5 \frac{120}{(\zeta/a_0)^6} \frac{4\pi}{3} = 6,5 \frac{a_0}{\zeta}
\end{aligned}$$

Jadi, pada keadaan tereksitasi $\langle r_1 \rangle = 6,5 \frac{a_0}{\zeta} \approx 2,04 \text{ \AA}$. Bandingkan dengan $\langle r_1 \rangle \approx 0,47 \text{ \AA}$ pada keadaan dasar; lihat Contoh 10.1.

10.3 Prinsip Pauli; Determinan Slater

Menurut Pauli, suatu fungsi ruang $\psi(r_1, r_2)$ harus dilengkapi spin-spin elektron melalui perkalian dengan fungsi spinnya. Misalkan fungsi spin dua elektron adalah $\chi(1,2)$ maka

$$\Psi(1,2) = \psi(r_1, r_2) \chi(1,2) \quad (10.3.1)$$

Selanjutnya, suatu fungsi lengkap Ψ dari suatu sistem elektron harus bersifat antisimetrik terhadap pertukaran elektron. Jika $\psi(r_1, r_2)$ adalah fungsi ruang yang simetrik terhadap pertukaran elektron maka $\chi(1,2)$ harus antisimetrik terhadap pertukaran elektron yang sama, demikian juga sebaliknya.

Dalam persamaan (10.1.3) fungsi ruang dari keadaan dasar helium:

$$\psi_0(r_1, r_2) = \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2); \text{ simetrik} \quad (10.3.2)$$

adalah simetrik terhadap pertukaran elektron. Pada keadaan dasar itu spin-spin kedua elektron berlawanan arah satu sama lain sehingga total spin $S=0$, dan $m_s=0$; ini disebut **singlet**. Lihat Gb. 10.5 a). Fungsi spin dari kedua elektron dalam keadaan dasar helium adalah

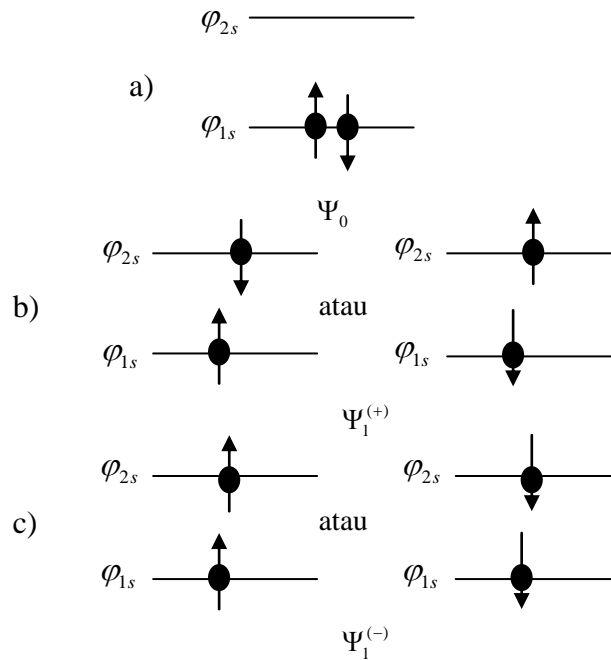
$$\chi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\rangle \text{ antisimetrik} \quad (10.3.3)$$

Fungsi itu antisimetrik terhadap pertukaran elektron. Artinya, dengan mempertukarkan elektron diperoleh fungsi yang sama dengan negatifnya fungsi semula. Jadi, fungsi keadaan dasar secara lengkap dituliskan seperti

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) |\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\rangle \quad (10.3.4)$$

Fungsi $\psi_1^{(+)}$ dalam persamaan (3.2.8a) adalah fungsi ruang yang simetrik. Untuk memperoleh fungsi lengkap, fungsi itu harus dikalikan dengan fungsi spin yang anti simetrik (keadaan singlet) seperti dalam persamaan (10.3.3):

$$\Psi_1^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1)] \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\rangle \quad (10.3.5)$$



Gb. 10.5 Keadaan a) dasar, b) tereksitasi singlet dan c) tereksitasi triplet.

Lihat Gb. 10.5 b). Berbeda halnya dengan fungsi keadaan tereksitasi $\psi_1^{(-)}$, Fungsi ini antisimetrik terhadap pertukaran elektron. Jika fungsi itu dilengkapi dengan fungsi spin maka fungsi spin itu harus simetrik. Itu artinya kedua spin harus searah sehingga total spin $S=1$ dan $m_s=-1,0,1$. Lihat Gb. 10.5 c). Keadaan ini disebut triplet dan fungsi-fungsi spin kedua elektron adalah

$$\chi = \begin{cases} |\alpha(1)\alpha(2)\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\rangle \\ |\beta(1)\beta(2)\rangle \end{cases} \quad \text{simetrik} \quad (10.3.6)$$

Dengan demikian maka fungsi keadaan tereksitasi $\psi_1^{(-)}$ secara lengkap dituliskan seperti

$$\Psi_1^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) - \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1)] \begin{cases} |\alpha(1)\alpha(2)\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\rangle \\ |\beta(1)\beta(2)\rangle \end{cases} \quad (10.3.7)$$

Keadaan di mana $|\psi_1^{(-)}|^2 = 0$ di $r_1=r_2$ (disebut lubang Fermi) dikaitkan dengan keadaan $S=1$. Dapat disimpulkan bahwa dua elektron dengan spin yang searah akan saling menjauhi.

Eksitasi elektron dari orbital atom φ_{1s} ke orbital φ_{2p} akan menghasilkan fungsi-fungsi keadaan eksitasi $\Psi_2^{(+)}$ dan $\Psi_2^{(-)}$ masing-masing simetrik dan antisimetrik terhadap pertukaran elektron. Secara umum fungsi keadaan lengkapnya masing-masing adalah

$$\Psi_2^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)] \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\rangle \quad (10.3.9)$$

$$\Psi_2^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2) - \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_1)] \begin{cases} |\alpha(1)\alpha(2)\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha(2)\beta(1) + \alpha(1)\beta(2)\rangle \\ |\beta(1)\beta(2)\rangle \end{cases} \quad (10.3.9)$$

Dari hal-hal diatas, terlihat bahwa

- (i) Setiap fungsi ruang yang simetrik adalah singlet dan yang antisimetrik adalah triplet.
- (ii) Energi keadaan eksitasi triplet selalu lebih rendah daripada energi eksitasi keadaan singlet

Struktur elektronik keadaan dasar Ψ_0 , keadaan tereksitasi singlet $\Psi_1^{(+)}$ dan triplet $\Psi_1^{(-)}$ diperlihatkan dalam Gb. 10.5.

Contoh 10.3 Momen transisi

Transisi elektron dari satu keadaan ke keadaan lain, harus memenuhi *selection rules*,

$$\begin{aligned} \Delta n &= 1, 2, \dots \\ \Delta \ell &= \pm 1 \\ \Delta m_\ell &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (10.3.10)$$

Lakukan perhitungan momen transisi dengan komponen dipol listrik $\mu_z = -e(z_1 + z_2)$ antara keadaan dasar dan keadaan-keadaan tereksitasi.

a) $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1^{(+)}$: $\Delta\ell=0$, kedua keadaan memiliki fungsi ruang yang sama-sama simetrik.

$$M_{0 \rightarrow 1+}^{(z)} = -e \int \Psi_0^*(z_1 + z_2) \Psi_1^{(+)} dV_1 dV_2 = 0;$$

Transisi $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1^{(+)}$ terlarang.

b) $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1^{(-)}$: $\Delta\ell=0$, kedua keadaan memiliki fungsi ruang yang berbeda simetri.

$$M_{0 \rightarrow 2+}^{(z)} = -e \int \Psi_0^*(z_1 + z_2) \Psi_2^{(-)} dV_1 dV_2 = 0;$$

Transisi $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1^{(-)}$ terlarang.

c) $\Psi_0 \rightarrow \Psi_2^{(+)}$: $\Delta\ell=1$, kedua keadaan memiliki fungsi ruang yang sama-sama simetrik.

$$\begin{aligned} M_{0 \rightarrow 2+}^{(z)} &= -e \int \Psi_0^*(z_1 + z_2) \Psi_2^{(+)} dV_1 dV_2 \\ &= -e \frac{1}{2} \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}^*(r_2) (r_1 \cos \theta_1 + r_2 \cos \theta_2) \\ &\quad \times [\varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2pz}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2pz}(r_1)] dV_1 dV_2 \\ &\quad \times \langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \rangle \\ &= -e \int \varphi_{1s}^*(1)(r_1 \cos \theta_1) \varphi_{2pz}(1) dV_1 + \int \varphi_{1s}^*(2)(r_2 \cos \theta_2) \varphi_{2pz}(2) dV_2 \\ &= -0,745 e a_0 \times 2 \\ &= -1,49 e a_0 \end{aligned}$$

Transisi $\Psi_0 \rightarrow \Psi_2^{(+)}$ diperbolehkan.

d) $\Psi_0 \rightarrow \Psi_2^{(-)}$: $\Delta\ell=1$, kedua keadaan memiliki fungsi ruang yang berbeda simetri

$$\begin{aligned} M_{0 \rightarrow 2-}^{(z)} &= -e \int \Psi_1^{(-)*}(z_1 + z_2) \Psi_2^{(-)} dV_1 dV_2 \\ &= -e \frac{1}{2} \int \varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{1s}^*(r_2) (r_1 \cos \theta_1 + r_2 \cos \theta_2) \\ &\quad \times [\varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2pz}(r_2) - \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2pz}(r_1)] dV_1 dV_2 \\ &\quad \times \langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

Transisi $\Psi_0 \rightarrow \Psi_2^{(-)}$ terlarang.

e) $\Psi_1^{(+)} \rightarrow \Psi_2^{(+)}$: $\Delta\ell=1$, kedua keadaan memiliki fungsi ruang yang sama-sama simetrik

$$\begin{aligned}
M_{1+\rightarrow 2+}^{(z)} &= -e \int \Psi_1^{(+)*}(z_1 + z_2) \Psi_2^{(+)} dV_1 dV_2 \\
&= -e \frac{1}{4} \int \left[\varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{2s}^*(r_2) + \varphi_{1s}^*(r_2) \varphi_{2s}^*(r_1) \right] \left[r_1 \cos \theta_1 + r_2 \cos \theta_2 \right] \\
&\quad \times \left[\varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2pz}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2pz}(r_1) \right] dV_1 dV_2 \\
&\quad \times \langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \rangle \\
&= -e \frac{1}{2} \left[\int \varphi_{2s}^*(r_1) r_1 \cos \theta_1 \varphi_{2pz}(r_1) dV_1 + \int \varphi_{2s}^*(r_2) r_2 \cos \theta_2 \varphi_{2pz}(r_2) dV_2 \right] \\
&= -e \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr_1}{a_0} \right) e^{-2Zr_1/2a_0} r_1^4 dr_1 \int_0^\pi \cos^2 \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\
&= -e \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \left[2 \frac{4!}{(Z/a_0)^5} - \frac{Z}{a_0} \frac{5!}{(Z/a_0)^6} \right] \frac{4\pi}{3} \\
&= -\frac{e}{24} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 (-72) = 3e \left(\frac{a_0}{Z} \right) = \frac{3}{2} ea_0
\end{aligned}$$

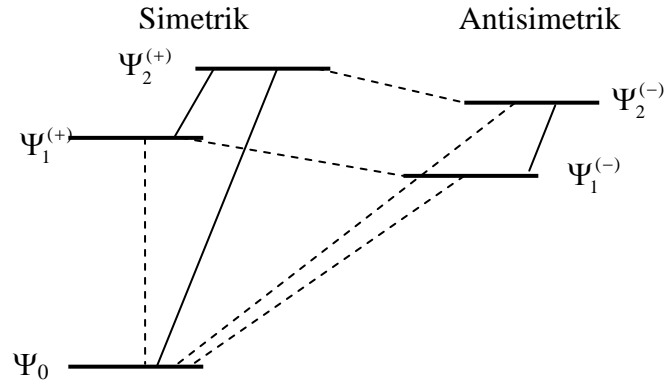
Transisi $\Psi_1^{(+)} \rightarrow \Psi_2^{(+)}$ diperbolehkan.

f) $\Psi_1^{(-)} \rightarrow \Psi_2^{(-)}$: $\Delta\ell=1$, kedua keadaan memiliki fungsi ruang yang sama-sama antisimetrik

$$\begin{aligned}
M_{1-\rightarrow 2-}^{(z)} &= -e \int \Psi_1^{(-)*}(z_1 + z_2) \Psi_2^{(-)} dV_1 dV_2 \\
&= -e \frac{1}{4} \int \left[\varphi_{1s}^*(r_1) \varphi_{2s}^*(r_2) - \varphi_{1s}^*(r_2) \varphi_{2s}^*(r_1) \right] \left[r_1 \cos \theta_1 + r_2 \cos \theta_2 \right] \\
&\quad \times \left[\varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2pz}(r_2) - \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2pz}(r_1) \right] dV_1 dV_2 \\
&\quad \times \langle \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \rangle \\
&= -e \frac{1}{2} \left[\int \varphi_{2s}^*(r_1) r_1 \cos \theta_1 \varphi_{2pz}(r_1) dv_1 + \int \varphi_{2s}^*(r_2) r_2 \cos \theta_2 \varphi_{2pz}(r_2) dv_2 \right] \\
&= -e \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr_1}{a_0} \right) e^{-2Zr_1/2a_0} r_1^4 dr_1 \int_0^\pi \cos^2 \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\
&= -e \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \left[2 \frac{4!}{(Z/a_0)^5} - \frac{Z}{a_0} \frac{5!}{(Z/a_0)^6} \right] \frac{4\pi}{3} \\
&= -\frac{e}{24} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 (-72) = 3e \left(\frac{a_0}{Z} \right) = \frac{3}{2} ea_0
\end{aligned}$$

Transisi $\Psi_1^{(-)} \rightarrow \Psi_2^{(-)}$ diperbolehkan.

Dalam Gb. 10.6 diperlihatkan tingkat-tingkat energi keadaan dan transisi-transisi yang diperbolehkan dan terlarang. Transisi $\Psi_1^{(+)} \rightarrow \Psi_2^{(+)}$ diperbolehkan karena selain $\Delta\ell=1$, fungsi – fungsi ruangnya sama-sama simetrik. Transisi $\Psi_1^{(-)} \rightarrow \Psi_2^{(-)}$ juga diperbolehkan karena selain $\Delta\ell=1$, fungsi–fungsi ruangnya sama-sama antisimetrik. Tetapi meskipun $\Delta\ell=1$, jika fungsi–fungsi ruangnya berbeda simetri maka transisi itu terlarang. Dapat disimpulkan bahwa transisi diperbolehkan selain harus memenuhi *selection rules*, fungsi–fungsi ruangnya harus memiliki simetri yang sama: simetrik \rightarrow simetrik atau antisimetrik \rightarrow antisimetrik.



Gb.10.6 Tingkat-tingkat energi atom helium dan transisi antar keadaan; garis — menyatakan transisi yang diperbolehkan, dan garis ----- menyatakan transisi terlarang.

Telah dikemukakan bahwa keadaan suatu sistem elektron harus diungkapkan dengan fungsi lengkap, yakni produk fungsi ruang dan fungsi spin, yang antisimetrik terhadap pertukaran elektron. Menurut Slater, fungsi lengkap yang antisimetrik itu dapat disusun dalam bentuk determinan. Bentuk determinan dari keadaan dasar adalah

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) |\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (10.3.11)$$

Produk orbital atom dan fungsi spin seperti $\varphi_{1s}(i)\alpha(i)$ atau $\varphi_{1s}(i)\beta(i)$ disebut spin-orbital.

Untuk keadaan-keadaan tereksitasi bentuk determinan dari fungsi-fungsi keadaan adalah

$$\begin{aligned} \Psi_1^{(+)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) + \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{2s}(2)\alpha(2) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \varphi_{2s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right\} \\ \Psi_1^{(-)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)] \left\{ \begin{array}{l} |\alpha(1)\alpha(2)\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\rangle \\ |\beta(1)\beta(2)\rangle \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (10.3.12)$$

$$= \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \left[\begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \varphi_{2s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{2s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\beta(2) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (10.3.13)$$

10.4 Atom Litium

Atom litium memiliki tiga buah elektron yang mengorbit di sekitar inti bermuatan $+3e$. Dengan menggunakan orbital-orbital atom hidrogen, pada keadaan dasar dua buah elektron menempati orbital $1s$ dan yang satu lagi menempati orbital $2s$. atom litium; lihat Gb. 10.7. Hamiltonian elektron-elektron itu adalah

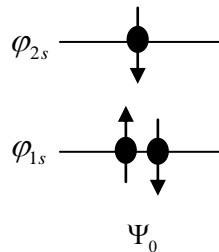
$$\hat{H} = \hat{H}_1^c + \hat{H}_2^c + \hat{H}_3^c + V_{ee} \quad (10.4.1)$$

dengan

$$H_i^c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}; i=1,2,3 \quad (10.4.2)$$

dan

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \quad (10.4.3)$$



Gb. 10.7 Keadaan dasar atom litium.

Sesuai dengan Gb. 10.7, dan analog dengan fungsi keadaan dasar helium dalam persamaan (10.3.11) fungsi keadaan dasar litium adalah

$$\Psi_0(1,2,3) = \sqrt{\frac{1}{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{1s}(3)\alpha(3) & \varphi_{1s}(3)\beta(3) & \varphi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (10.4.4a)$$

atau

$$\begin{aligned} \Psi_0(1,2,3) = \sqrt{\frac{1}{6}} \{ & [\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3)]\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ & + [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)]\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ & + [\varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)]\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \} \end{aligned} \quad (10.4.4b)$$

Jika potensial antara elektron-elektron dipandang sebagai gangguan, maka energi keadaan dasar dengan koreksi order-1 adalah

$$E_0 = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (10.4.5)$$

dengan

$$E^{(0)} = \int \Psi_0^* (\hat{H}_1^c + \hat{H}_2^c + \hat{H}_3^c) \Psi_0 dV \quad (10.4.6)$$

dan

$$E^{(1)} = \int \Psi_0^* V_{ee} \Psi_0 dV \quad (10.4.7)$$

Persamaan (10.4.6) diselesaikan sebagai berikut.

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \int \Psi_0^* \hat{H}_1^c \Psi_0 dV + \int \Psi_0^* \hat{H}_2^c \Psi_0 dV + \int \Psi_0^* \hat{H}_3^c \Psi_0 dV \\ \int \Psi_0^* \hat{H}_1^c \Psi_0 dV &= \frac{1}{6} \int [\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3)]^* \hat{H}_1 \\ &\quad [\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3)] dV \\ &\quad + \frac{1}{6} \int [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)]^* \hat{H}_1 \\ &\quad [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)] dV + \\ &\quad + \frac{1}{6} \int [\varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)]^* \hat{H}_1 \\ &\quad [\varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)] dV \\ &= \frac{1}{6} \left(\int \varphi_{1s}(1)\hat{H}_1\varphi_{1s}(1)dV_1 + \int \varphi_{2s}(1)\hat{H}_1\varphi_{2s}(1)dV_1 \right) + \frac{2}{6} \int \varphi_{1s}(1)\hat{H}_1\varphi_{1s}(1)dV_1 \\ &\quad + \frac{1}{6} \left(\int \varphi_{2s}(1)\hat{H}_1\varphi_{2s}(1)dV_1 + \int \varphi_{1s}(1)\hat{H}_1\varphi_{1s}(1)dV_1 \right) \end{aligned}$$

atau

$$\int \Psi_0^* \hat{H}_1^c \Psi_0 dV = \frac{4}{6} \int \varphi_{1s}(1)\hat{H}_1\varphi_{1s}(1)dV_1 + \frac{2}{6} \int \varphi_{2s}(1)\hat{H}_1\varphi_{2s}(1)dV_1$$

Dengan cara yang sama diperoleh

$$\int \Psi_0^* \hat{H}_2^c \Psi_0 dV = \frac{4}{6} \int \varphi_{1s}(2) \hat{H}_2 \varphi_{1s}(2) dV_2 + \frac{2}{6} \int \varphi_{2s}(2) \hat{H}_2 \varphi_{2s}(2) dV_2$$

$$\int \Psi_0^* \hat{H}_3^c \Psi_0 dV = \frac{4}{6} \int \varphi_{1s}(3) \hat{H}_3 \varphi_{1s}(3) dV_3 + \frac{2}{6} \int \varphi_{2s}(3) \hat{H}_3 \varphi_{2s}(3) dV_3$$

Karena

$$\int \varphi_{1s}(1) \hat{H}_1 \varphi_{1s}(1) dV_1 = \int \varphi_{1s}(2) \hat{H}_2 \varphi_{1s}(2) dV_2 = \int \varphi_{1s}(3) \hat{H}_3 \varphi_{1s}(3) dV_3 = -\frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$\int \varphi_{2s}(1) \hat{H}_1 \varphi_{2s}(1) dV_1 = \int \varphi_{2s}(2) \hat{H}_2 \varphi_{2s}(2) dV_2 = \int \varphi_{2s}(3) \hat{H}_3 \varphi_{2s}(3) dV_3 = -\frac{3e^2}{32\pi\epsilon_0 a_0}$$

maka energi yang belum dikoreksi adalah

$$E^{(0)} = 2 \left(-\frac{3^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right) - \frac{3^2 e^2}{32\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{9}{4} \times \frac{3^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -275,5 eV \quad (10.4.8)$$

Persamaan (10.4.2) diselesaikan sebagai berikut.

$$E^{(1)} = \int \Psi_0^* V_{ee} \Psi_0 dV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\int \Psi_0^* \frac{1}{r_{12}} \Psi_0 dV + \int \Psi_0^* \frac{1}{r_{13}} \Psi_0 dV + \int \Psi_0^* \frac{1}{r_{23}} \Psi_0 dV \right)$$

$$\int \Psi_0^* \frac{1}{r_{12}} \Psi_0 dV =$$

$$\frac{1}{6} \left\{ \int [\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3)] dV \right.$$

$$+ \int [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)] dV$$

$$+ \left. \int [\varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)] dV \right\}$$

$$= \frac{1}{6} \left[\iint \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) dV_1 dV_2 + \iint \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2) dV_1 dV_2 \right.$$

$$+ \iint \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) dV_1 dV_2 + \iint \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) dV_1 dV_2$$

$$+ \iint \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2) dV_1 dV_2 + \iint \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) dV_1 dV_2$$

$$\left. - \iint \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) dV_1 dV_2 - \iint \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1) dV_1 dV_2 \right]$$

Mengingat pengertian potensial Coulomb dan potensial tukar maka

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi_0^* \frac{1}{r_{12}} \Psi_0 dV = \frac{4}{6} J_{1s2s} + \frac{2}{6} J_{1s1s} - \frac{2}{6} K_{1s1s}$$

Dengan cara yang sama akan diperoleh hasil yang sama,

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi_0^* \frac{1}{r_{13}} \Psi_0 dV = \frac{4}{6} J_{1s2s} + \frac{2}{6} J_{1s1s} - \frac{2}{6} K_{1s1s}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi_0^* \frac{1}{r_{23}} \Psi_0 dV = \frac{4}{6} J_{1s2s} + \frac{2}{6} J_{1s1s} - \frac{2}{6} K_{1s1s}$$

Jadi, koreksi order-1 adalah

$$E^{(1)} = \int \Psi_0^* V_{ee} \Psi_0 dV = 2J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s2s} \quad (10.4.9)$$

Perhitungan dengan cara yang sama dengan persamaan (3.6) akan menghasilkan

$$J_{1s2s} = \frac{5}{8} \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}; \quad J_{1s1s} = \frac{17}{81} \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}; \quad K_{1s2s} = \frac{16}{729} \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

sehingga

$$E^{(1)} = \frac{5965}{972} \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 83,5 \text{ eV.} \quad (10.4.10)$$

Akhirnya diperoleh energi keadaan dasar

$$E_0 = -275,5 \text{ eV} + 83,5 \text{ eV} = -192 \text{ eV} \quad (10.4.11)$$

Hasil di atas 5,65 % di atas eksperimen yang $E_0 = -203,5 \text{ eV}$.

Perhitungan dengan metoda variasi dilakukan dengan menggunakan dua eksponen, ζ_1 untuk orbital 1s dan ζ_2 untuk orbital 2s. Kedua eksponen itu tentu tidak sama sehingga kedua orbital tidak ortogonal satu sama lain. Akibatnya, fungsi gelombang keadaan dasar yang dibentuk melalui determinan Slater menjadi tidak ternormalisasi, $\int \Psi_0^* \Psi_0 dV \neq 1$, sehingga perhitungan energi keadaan dasar harus mengikuti:

$$E_0 = \frac{\int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 dV}{\int \Psi_0^* \Psi_0 dV} \quad (10.4.12)$$

Selanjutnya dilakukanlah variasi $\partial E_0 / \partial \zeta_1 = \partial E_0 / \partial \zeta_2 = 0$. Perhitungan tidak dilakukan di sini, tetapi hasil perhitungan E.B. Wilson, $\zeta_1 = 2,686$ dan $\zeta_2 = 1,776$. Dengan kedua eksponen itu diperoleh $E_0 = -201,2 \text{ eV}$ atau 1,13% di atas eksperimen. Nilai ζ_2 yang jauh lebih kecil dari pada ζ_1 menggambarkan betapa besarnya skrining yang dialami elektron di 2s karena kedua elektron yang lain di 1s; Wilson (1933).

10.5 Metoda SCF untuk Atom

Untuk atom dengan sejumlah elektron, selain potensial yang berasal dari inti, suatu elektron mengalami juga potensial dari elektron-elektron lainnya. Misalnya, Hamiltonian untuk elektron ke- μ adalah:

$$\hat{H}(\mu) = \hat{H}^c(\mu) + \sum_{\nu(\neq\mu)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{\mu\nu}} \quad (10.5.1a)$$

di mana

$$\hat{H}^c(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r_{\mu}} \quad (10.5.1b)$$

Suku kedua sebelah kanan dalam persamaan (10.5.1a) adalah jumlah potensial yang berasal dari elektron-elektron lain. Dengan demikian maka Hamiltonian total bagi seluruh elektron adalah:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \left(\hat{H}^c(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\nu(\neq\mu)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{\mu\nu}} \right) \quad (10.5.2)$$

Faktor $\frac{1}{2}$ diperlukan untuk mencegah penghitungan dua kali pada setiap pasangan $\mu\nu$. Untuk mengatasi kehadiran potensial repulsif antar elektron dalam persamaan (10.5.2) diperlukan cara untuk menetapkan fungsi gelombang bagi sistem banyak-elektron tersebut. Oleh sebab itu, potensial antar elektron-elektron untuk saat ini dapat dipandang sebagai gangguan. Dengan demikian maka $\hat{H}^c(\mu)$ merupakan Hamiltonian elektron-tunggal. Misalkanlah $\phi_j(1)$ adalah spin-orbital elektron ke- j yang diduduki oleh elektron ke-1. Suatu spin-orbital adalah produk dari orbital atom φ_j dan fungsi spin dari elektron (α atau β) yang menempati orbital atom itu, misalnya $\phi_j(1) = \varphi_j(1)\alpha(1)$. Spin-orbital ini adalah fungsi eigen dari Hamiltonian elektron-tunggal ke-1, $\hat{H}^c(1)$, dengan energi eigen E_j :

$$\hat{H}^c(1)\phi_j(1) = E_j\phi_j(1) \quad (10.5.3)$$

Sebagai pendekatan, fungsi-fungsi elektron-tunggal dapat dikombinasikan bersama-sama untuk membangun fungsi gelombang bagi sistem banyak-elektron. Misalkan Ψ adalah fungsi gelombang tersebut, sehingga dengan Hamiltonian total dalam persamaan (3.56) berlaku persamaan Schrödinger: $\hat{H}\Psi = E\Psi$, di mana $E = \sum_j E_j$. Karena elektron-elektron dipandang bebas satu sama lain (interaksi elektron-elektron untuk sementara diabaikan), maka menurut Hartree-Fock fungsi gelombang untuk sistem N -elektron dapat diungkapkan sebagai perkalian dari fungsi-fungsi elektron-tunggal:

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\dots\dots\phi_N(N) \quad (10.5.4a)$$

Contoh 3.4 Bukti persamaan (3.58a)

Jika $\hat{H}\Psi = E\Psi$ dengan $\hat{H} = \sum_{\mu} \hat{H}_{\mu}$ dan $\hat{H}_{\mu}\phi_j(\mu) = E_j\phi_j(\mu)$ sehingga $E = \sum_{j=1}^N E_j$. Buktikan

bahwa $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\dots\dots\phi_N(N)$.

Misalkan $\Psi = \phi_1(1) + \phi_2(2) + \phi_3(3) + \dots\dots\dots + \phi_N(N)$ maka

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \dots + \hat{H}_N) [\phi_1(1) + \phi_2(2) + \phi_3(3) + \dots + \phi_N(N)] \\ &= \hat{H}_1\phi_1(1) + \hat{H}_2\phi_2(2) + \hat{H}_3\phi_3(3) + \dots + \hat{H}_N\phi_N(N) \\ &= E_1\phi_1(1) + E_2\phi_2(2) + E_3\phi_3(3) + \dots + E_N\phi_N(N) \\ &\neq (E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N) [\phi_1(1) + \phi_2(2) + \phi_3(3) + \dots + \phi_N(N)] \end{aligned}$$

Artinya, $\Psi = \phi_1(1) + \phi_2(2) + \phi_3(3) + \dots + \phi_N(N)$ bukan fungsi gelombang sistem partikel.

Sekarang misalkan $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)$ maka

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \dots + \hat{H}_N) [\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)] \\ &= \hat{H}_1\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N) + \phi_1(1)\hat{H}_2\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N) \\ &\quad + \phi_1(1)\phi_2(2)\hat{H}_3\phi_3(3)\dots\phi_N(N) + \dots + \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\hat{H}_N\phi_N(N) \\ &= E_1[\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)] + E_2[\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)] \\ &\quad + E_3[\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)] + \dots + E_N[\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)] \\ &= (E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N) [\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)] \\ &= E\Psi \end{aligned}$$

Artinya, $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N)$ adalah fungsi gelombang sistem partikel.

Dalam persamaan (10.5.4a) setiap spin-orbital elektron-tunggal ϕ_j mengakomodasikan elektron ke- $\mu=j$. Sebenarnya, satu elektron dan elektron lainnya tidak dapat dibedakan, sehingga fungsi spin-orbital ϕ_j bisa juga mengakomodasikan elektron ke- $\mu \neq j$. Oleh sebab itu fungsi berikut ini

$$\Psi(1,2,3\dots N) = \phi_1(2)\phi_2(1)\phi_3(3)\dots\phi_N(N-1) \quad (10.5.4b)$$

adalah juga fungsi gelombang bagi sistem tersebut. Jadi, ada banyak fungsi gelombang yang dapat dibangun melalui perkalian dengan penempatan elektron yang berbeda-beda, yakni dengan mempermutasikan elektron-elektron. Karena ada N buah elektron dengan N buah spin-orbital, maka ada $N!$ buah fungsi gelombang yang dapat dibentuk.

Telah dikemukakan dalam paragraf 3.1, fungsi gelombang lengkap untuk atom banyak elektron harus antisimetrik terhadap pertukaran elektron, sehingga dapat diungkapkan dalam bentuk **determinan Slater** dari spin-orbit-spin-orbit yang ditempati elektron-elektron. Untuk sistem N -elektron, fungsi gelombang lengkap itu adalah:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \phi_3(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (10.5.5a)$$

Spin-orbital-spin-orbital disebut fungsi basis bagi pembentukan fungsi gelombang lengkap Ψ .

Dalam determinan di atas sudah diterapkan eksklusi Pauli: setiap spin-orbital hanya dapat diduduki oleh satu elektron, atau setiap orbital atom dapat ditempati maksimum oleh dua elektron

masing-masing dengan spin- α dan spin- β . Jadi, dengan $\phi_j(\mu) = \varphi_j(\mu)\alpha(\mu)$ atau $\phi_j(\mu) = \varphi_j(\mu)\beta(\mu)$ maka persamaan (3.54a), untuk N genap secara lengkap diungkapkan sebagai berikut:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_{\frac{N}{2}}(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_{\frac{N}{2}}(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N)\alpha(N) & \varphi_1(N)\beta(N) & \dots & \dots & \varphi_{\frac{N}{2}}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (10.5.5b)$$

Pembentukan fungsi gelombang sistem banyak-elektron dengan cara di atas dikenal sebagai determinan Slater dari seluruh spin-orbital elektron-elektron.

Dalam paragraf 3.1 dan 3.2 telah diperlihatkan kesulitan dalam perhitungan secara eksak energi atom helium dan litium dalam keadaan dasar. Kesulitan itu ditimbulkan oleh kehadiran potensial repulsif antar elektron. Semakin banyak elektron dalam atom, semakin sulit pula perhitungan yang dihadapi, malah tidak mungkin dilakukan. Hal ini yang mendorong orang untuk melakukan perhitungan dengan cara numerik. Orang pertama yang melakukan perhitungan ini adalah Hartree dan idenya adalah sebagai berikut.

Hamiltonian total elektron-elektron telah dikemukakan dalam persamaan (10.5.2). Di atas telah dikemukakan bahwa dalam pembentukan fungsi gelombang interaksi antara elektron-elektron tidak dilibatkan, sehingga $\hat{H}^c(\mu)$ dipandang sebagai Hamiltonian elektron-tunggal. Sekarang, interaksi elektron-elektron itu harus dipandang sebagai potensial yang dialami elektron ke- μ dari elektron- ν yang menempati orbital φ_s . Jadi, potensial itu diungkapkan sebagai berikut :

$$V_s(\mu) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_s^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_s(\nu) d\tau_\nu \quad (10.5.6)$$

Dengan demikian maka Hamiltonian elektron tunggal dalam persamaan (3.50a) dapat dinyatakan sebagai Hamiltonian efektif elektron-tunggal ; untuk elektron ke- μ Hamiltonian efektif itu adalah:

$$\hat{F}(\mu) = \hat{H}^c(\mu) + \sum_s [2\hat{J}_s(\mu) - \hat{K}_s(\mu)] \quad (10.5.7)$$

Di sini \hat{H}^c disebut Hamiltonian teras dari elektron ke- μ . Selanjutnya dipenuhi persamaan Schrödinger:

$$\hat{F}(\mu)\varphi_s(\mu) = E_s\varphi_s(\mu) \quad (10.5.8)$$

di mana E_s adalah energi dari spin-orbital ke- s , yakni ϕ_s . Orbital-orbital atom $\{\varphi_s\}$ untuk atom dengan banyak elektron tak sama dengan orbital atom hidrogen. Menurut Roothaan, suatu orbital atom dapat dinyatakan sebagai kombinasi linier dari fungsi-fungsi basis $\{\chi_i\}$

$$\varphi_s = \sum_i c_{si} \chi_i \quad (10.5.9)$$

Fungsi basis χ_i yang sering dipakai adalah orbital jenis Slater (*Slater-type orbital*, STO) yang rumusannya seperti:

$$\chi(\zeta, n, \ell, m_\ell) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad (10.5.10a)$$

di mana r dalam satuan a.u. (1 a.u.=0,53Å adalah jari-jari Bohr), n, ℓ, m_ℓ masing-masing adalah bilangan-bilangan kuantum utama, bilangan kuantum orbital dan bilangan kuantum magnetik orbital, sedangkan ζ adalah eksponen orbital yang merupakan

$$\zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}} \quad (10.5.10b)$$

di mana Z_{eff} adalah harga efektif nomor atom Z dan n_{eff} adalah harga efektif bilangan kuantum utama. Harga-harga Z_{eff} dari beberapa atom dalam keadaan dasar adalah seperti Tabel 10.1 di bawah ini; Clementi et al. (1963).

Tabel 10.1 Harga-harga Z_{eff} dari beberapa atom

| | H | | | | | | | He |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 1s | 1 | | | | | | | 1.6875 |
| | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 1s | 2.6906 | 3.6848 | 4.6795 | 5.6727 | 6.6651 | 7.6579 | 8.6501 | 9.6421 |
| 2s | 1.2792 | 1.9120 | 2.5762 | 3.2166 | 3.8474 | 4.4916 | 5.1276 | 5.7584 |
| 2p | | | 2.4214 | 3.1358 | 3.8340 | 4.4532 | 5.1000 | 5.7584 |
| | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 1s | 10.6259 | 11.6089 | 12.5910 | 13.575 | 14.5578 | 15.5409 | 16.5239 | 17.5075 |
| 2s | 6.5714 | 7.3920 | 8.2136 | 9.0200 | 9.8250 | 10.6288 | 11.4304 | 12.2304 |
| 2p | 6.8018 | 7.8258 | 8.9634 | 9.9450 | 10.9612 | 11.9770 | 12.9932 | 14.0082 |
| 3s | 2.5074 | 3.3075 | 4.1172 | 4.9032 | 5.6418 | 6.3669 | 7.0683 | 7.7568 |
| 3p | | | 4.0656 | 4.2852 | 4.8864 | 5.4819 | 6.1161 | 6.7641 |

Harga n_{eff} untuk suatu n adalah sebagai berikut

| | | | | | | |
|------------------|---|---|---|-----|---|-----|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| n_{eff} | 1 | 2 | 3 | 3,7 | 4 | 4,2 |

Dalam bentuk ril-nya, dengan menggunakan persamaan-persamaan (5.3.15-17) orbital STO dari 1s, 2s, 2p_x, 2p_y dan 2p_z adalah

$$\begin{aligned} \chi_{1s} &= \frac{\zeta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\zeta r} \\ \chi_{2s} &= \frac{\zeta^{5/2}}{\sqrt{3\pi}} e^{-\zeta r} \\ \chi_{2p_x} &= \frac{\zeta^{5/2}}{\sqrt{2\pi}} r e^{-\zeta r} \sin \theta \cos \phi \\ \chi_{2p_y} &= \frac{\zeta^{5/2}}{\sqrt{2\pi}} r e^{-\zeta r} \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (10.5.10c)$$

Terlihat bahwa orbital-orbital STO tidak ortogonal satu sama lain kecuali jika m_ℓ berbeda untuk yang sama. Dalam persamaan (10.5.9) orbital atom $\varphi(n, \ell, m_\ell)$ merupakan kombinasi linier dari beberapa

orbital STO yang sama bilangan kuantumnya (yakni n, ℓ, m_ℓ) tetapi dengan harga-harga eksponen ζ yang berbeda.

Dengan persamaan (10.5.9) di atas, maka operasi integral Coulomb dan integral tukar pada fungsi-fungsi STO adalah sebagai berikut.

$$\begin{aligned}\hat{J}_s(\mu)\chi_j(\mu) &= \left[\int \varphi_s^*(v) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\mu v}} \varphi_s(v) dV_v \right] \chi_j(\mu) \\ &= \sum_k \sum_l c_{sk}^* c_{sl} \left[\int \chi_k^*(v) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\mu v}} \chi_l(v) dV_v \right] \chi_j(\mu)\end{aligned}\quad (10.5.11a)$$

$$\begin{aligned}\hat{K}_s(\mu)\chi_j(\mu) &= \left[\int \varphi_s^*(v) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\mu v}} \chi_j(v) dV_v \right] \varphi_s(\mu) \\ &= \sum_k \sum_l c_{sk}^* c_{sl} \left[\int \chi_k^*(v) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\mu v}} \chi_j(v) dV_v \right] \chi_l(\mu)\end{aligned}\quad (10.5.11b)$$

Dengan persamaan (10.5.8) dan (10.5.9) selanjutnya diperoleh persamaan sekuler

$$\sum_j (F_{ij} - ES_{ij})c_j = 0 \quad (10.5.12)$$

di mana

$$\begin{aligned}F_{ij} &= H_{ij}^c + \sum_s \sum_k \sum_l 2c_{sk}^* c_{sl} [(ij|kl) - \frac{1}{2}(il|kj)] \\ &= H_{ij}^c + \sum_k \sum_l P_{kl} [(ij|kl) - \frac{1}{2}(il|kj)]\end{aligned}\quad (10.5.13a)$$

dengan

$$\begin{aligned}H_{ij}^c &= \int \chi_i^*(\mu) H^c(\mu) \chi_j(\mu) dV_\mu \\ (ij|kl) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \chi_i^*(\mu) \chi_k^*(v) \frac{1}{r_{\mu v}} \chi_l(v) \chi_j(\mu) dV_\mu dV_v \\ P_{kl} &= \sum_s 2c_{sk}^* c_{sl}\end{aligned}\quad (10.5.13b)$$

Selanjutnya, integral overlap adalah

$$S_{ij} = \int \chi_i^*(\mu) \chi_j(\mu) dV_\mu \quad (10.5.13c)$$

Persamaan sekuler (10.5.12) dapat dituliskan dalam bentuk perkalian matriks:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & \dots & F_{1N} - ES_{1N} \\ F_{21} - ES_{21} & F_{22} - ES_{22} & \dots & F_{2N} - ES_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = 0 \quad (10.5.14a)$$

Dari persamaan sekuler itu dipenuhi determinan

$$\begin{vmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & \dots\dots\dots F_{1N} - ES_{1N} \\ F_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots\dots\dots F_{2N} - ES_{2N} \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \end{vmatrix} = 0 \quad (10.5.14b)$$

Dari determinan itu diperoleh harga-harga energi spin-orbital $\{E_s\}$; substitusi setiap energi orbital E_s ke dalam persamaan (10.5.13) akan menghasilkan koefisien-koefisien $\{c_{sj}\}$ bagi spin-orbital tersebut (lihat persamaan (10.5.9), Orbital seperti dalam persamaan (10.5.9) harus dinormalisasi sehingga berlaku

$$\sum_{ij} c_{si} c_{sj} S_{ij} = 1 \quad (10.5.15)$$

Sebelum dapat menyelesaikan persamaan sekuler di atas terlebih dahulu kita harus menghitung seluruh F_{ij} ; tetapi seperti terlihat dalam persamaan (10.5.11a) diperlukan koefisien-koefisien $\{c_{sk}\}$. Untuk itu harus disediakan harga awal bagi koefisien-koefisien tersebut, dan selanjutnya perhitungan dilakukan dengan cara iterasi sehingga diperoleh koefisien-koefisien yang tidak berubah lagi (konvergen). Inilah yang dimaksud dengan penyelesaian dengan cara *self-consistent field* (SCF).

Dalam persamaan (10.5.13b) P_{kl} adalah elemen matriks kerapatan elektron. Untuk atom dengan sel-tertutup, kerapatan probabilitas elektron adalah

$$\rho = 2 \sum_{s=1}^{N/2} \varphi_s^* \varphi_s = 2 \sum_s \sum_k \sum_l \sum_l c_{sk}^* c_{sl} \chi_k^* \chi_l = \sum_k \sum_l P_{kl} \chi_k^* \chi_l \quad (10.5.16)$$

Dari hasil perhitungan di atas, selanjutnya dapat ditentukan fungsi keadaan elektron-elektron atom sebagai determinan Slater dari seluruh spin-orbital yang ditempati elektron. Untuk N (genap) elektron fungsi keadaan dasar dengan konfigurasi $\phi_1^2 \phi_2^2 \dots \phi_{N/2}^2$ adalah seperti persamaan (10.5.5b). Karena Ψ_0 sudah dinormalisasi maka energi atom adalah: $E_0 = \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 dV$. Dengan fungsi keadaan di atas dan Hamiltonian dalam persamaan (10.5.2) maka

$$E_0 = 2 \sum_{r=1}^{N/2} \hat{H}_{rr} + \sum_{r=1}^{N/2} \sum_{s=1}^{N/2} (2J_{rs} - K_{rs}) \quad (10.5.17)$$

Di lain pihak, dengan persamaan (10.5.8) energi elektron di orbital φ_r adalah:

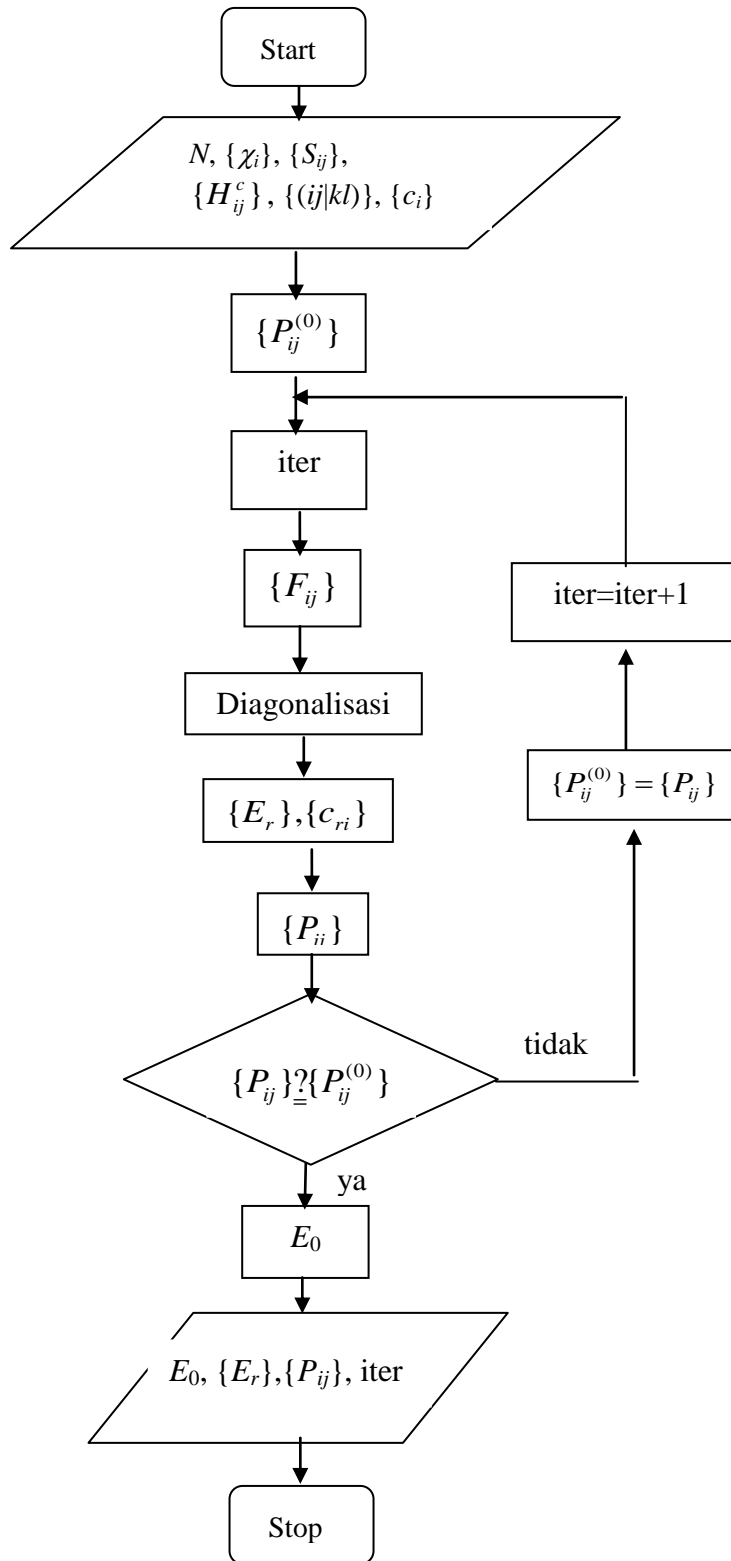
$$\begin{aligned} E_r &= \int \varphi_r^* \hat{F} \varphi_r dV = \int \varphi_r^* \hat{H}^c \varphi_r dV + \sum_s [2\varphi_r^* \hat{J}_s(\mu) - \hat{K}_s(\mu)] \varphi_r dV \\ &= H_{rr}^c + \sum_s [2\hat{J}_{rs} - \hat{K}_{rs}] \end{aligned} \quad (10.5.18)$$

Oleh sebab itu, energi keadaan E_0 adalah :

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_{r=1}^{N/2} E_r + \sum_{r=1}^{N/2} H_{rr}^c \\ &= \sum_{r=1}^{N/2} E_r + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j P_{ij} H_{ij}^c \end{aligned} \quad (10.5.19)$$

Dalam persamaan-persamaan di atas r adalah indeks bagi orbital φ_r dan i, j, k, l adalah indeks bagi fungsi-fungsi STO. Perhitungan untuk keadaan dasar dan tereksitasi dari 54 buah elemen dalam tabel

periodik telah dilakukan oleh Clementi et al. (1974) Diagram alir SCF atom diperlihatkan dalam Gb. 10.8.



Gb. 10.8 Diagram alir SCF atom.

Energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron dari orbital φ_r dengan asumsi bahwa electron-electron yang lain tidak terganggu, adalah energy electron tunggal E_r . Energi bisa dinyatakan sebagai energi ionisasi elektron dari orbital itu. Inilah yang dikenal sebagai teorema Koopman.

Contoh 10.5 Keadaan Dasar Atom Helium dengan Metoda SCF

Perhitungan SCF untuk atom helium pada keadaan dasar dilakukan sebagai berikut; lihat Levine (1991). Dengan menggunakan fungsi basis STO $1s$ ($n=1, l=0, m=0$): $\zeta_1 = 1.45, \zeta_2 = 2.91$ maka

$$\chi_1 = 2 \left(\frac{\zeta_1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta_1 r/a_0} Y_{0,0}; \quad \chi_2 = 2 \left(\frac{\zeta_2}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta_2 r/a_0} Y_{0,0}$$

Integral overlap adalah

$$S_{11} = \int \chi_1 \chi_1 dV = 1; \quad S_{22} = \int \chi_2 \chi_2 dV = 1;$$

$$S_{12} = S_{21} = \int \chi_1 \chi_2 dV = 4 \left(\frac{\zeta_1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{\zeta_2}{a_0} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-(\zeta_1 + \zeta_2)r/a_0} r^2 dr = \frac{8\zeta_1^{3/2} \zeta_2^{3/2}}{(\zeta_1 + \zeta_2)^3} = 0,837$$

Hamiltonian teras dapat dituliskan:

$$\hat{H}^c(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 - \frac{\zeta_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{(\zeta_\mu - 2)}{4\pi\epsilon_0 r}$$

sehingga diperoleh

$$\begin{aligned} H_{11}^c &= \int \chi_1 \hat{H}^c \chi_1 dV = \int_0^\infty \chi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\zeta_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \chi_1 dV + \int_0^\infty \chi_1 \frac{(\zeta_1 - 2)}{4\pi\epsilon_0 r} \chi_1 dV \\ &= -\frac{\zeta_1^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + (\zeta_1 - 2) \frac{\zeta_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -50,3095 eV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{22}^c &= \int \chi_2 \hat{H}^c \chi_2 dV = \int_0^\infty \chi_2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\zeta_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \chi_2 dV + \int_0^\infty \chi_2 \frac{(\zeta_2 - 2)}{4\pi\epsilon_0 r} \chi_2 dV \\ &= -\frac{\zeta_2^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + (\zeta_2 - 2) \frac{\zeta_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -43,1582 eV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{12}^c = H_{21}^c &= \int \chi_1 \hat{H}^c \chi_2 dV = \int_0^\infty \chi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\zeta_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \chi_2 dV + \int_0^\infty \chi_1 \frac{(\zeta_2 - 2)}{4\pi\epsilon_0 r} \chi_2 dV \\ &= -\frac{\zeta_2^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} S_{12} + \frac{4(\zeta_2 - 2)\zeta_1^{3/2}\zeta_2^{3/2} e^2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^3 4\pi\epsilon_0 a_0} = -51,2293 eV \end{aligned}$$

Selanjutnya, dengan cara perhitungan interaksi antar elektron yang telah diperlihatkan dalam atom helium dengan menggunakan orbital Slater, dapat diperoleh:

$$(1|1|1) = \int_0^\infty \chi_1(1)\chi_1(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \chi_1(1)\chi_1(2) dV_1 dV_2 = \frac{5}{8} \frac{\zeta_1^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 24,6595 eV$$

$$\begin{aligned}
(22|22) &= \frac{5}{8} \frac{\zeta_2 e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} = 49,4932 eV \\
(11|22) &= (22|11) = \frac{(\zeta_1^4 \zeta_2 + 4\zeta_1^3 \zeta_2^2 + \zeta_1 \zeta_2^4 + 4\zeta_1^2 \zeta_2^3)}{(\zeta_1 + \zeta_2)^4} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} = 32,1809 eV \\
(12|12) &= (21|21) = (12|21) = (21|12) = \frac{20\zeta_1^3 \zeta_2^3}{(\zeta_1 + \zeta_2)^5} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} = 25,9494 eV \\
(11|12) &= (11|21) = (12|11) = (21|11) \\
&= \frac{16\zeta_1^{9/2} \zeta_2^{3/2}}{(3\zeta_1 + \zeta_2)^4} \left[\frac{12\zeta_1 + 8\zeta_2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2} + \frac{9\zeta_1 + \zeta_2}{2\zeta_1^2} \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} = 24,5806 eV \\
(12|22) &= (22|12) = (21|22) = (22|21) \\
&= \frac{16\zeta_2^{9/2} \zeta_1^{3/2}}{(3\zeta_2 + \zeta_1)^4} \left[\frac{12\zeta_2 + 8\zeta_1}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2} + \frac{9\zeta_2 + \zeta_1}{2\zeta_2^2} \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} = 35,3212 eV
\end{aligned}$$

Untuk menentukan koefisien ekspansi bagi χ_1 dan χ_2 didalam $\varphi = \sum_i c_i \chi_i$ sebagai permulaan iterasi dipilih $c_{11}/c_{21}=2$. Mengingat normalisasi φ_s dalam persamaan (10.5.15) maka

$$c_{21} = \frac{1}{\sqrt{1 + (c_{11}/c_{21})^2 + 2(c_{11}/c_{21})S_{12}}}$$

Substitusi S_{12} dan c_{11}/c_{21} menghasilkan $c_{21}=0,3461$ dan $c_{11}=0,6922$. Dengan harga-harga ini diperoleh:

$$P_{11}^{(0)} = 0,9583; P_{12}^{(0)} = P_{21}^{(0)} = 0,4791; P_{22}^{(0)} = 0,2396.$$

Iterasi pertama dilakukan dengan harga-harga $P_{ij}^{(0)}$ untuk menghitung H_{ij}^c dan $(ij|kl)$ sehingga harga-harga F_{ij} sebagai berikut.

$$\begin{aligned}
F_{11} &= H_{11}^c + \frac{1}{2} P_{11}^{(0)} (11|11) + P_{12}^{(0)} (11|12) + P_{22}^{(0)} [(11|22) - \frac{1}{2} (12|21)] \\
&= -50,3095 + \frac{1}{2} \times 0,9583 \times 24,6595 + 0,4791 \times 24,5806 \\
&\quad + 0,2396 \times [49,4932 - \frac{1}{2} \times 25,9494] \\
&= -22,1234 eV \\
F_{12} &= F_{21} = H_{12}^c + \frac{1}{2} P_{11}^{(0)} (12|11) + \frac{1}{2} P_{12}^{(0)} [\frac{3}{2} (12|12) - \frac{1}{2} (11|22)] + \frac{1}{2} P_{22}^{(0)} (12|22) \\
F_{12} &= -51,229 + \frac{1}{2} \times 0,9583 \times 24,5806 \\
&\quad + \frac{1}{2} \times 0,4791 \times [\frac{3}{2} \times 25,9494 - \frac{1}{2} \times 32,1809] + \frac{1}{2} \times 0,2396 \times 25,9494 \\
&= -24,2731 eV
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{22} &= H_{22}^c + P_{11}^{(0)}[(22|11) - \frac{1}{2}(21|12)] + P_{12}^{(0)}(22|12) + \frac{1}{2}P_{22}^{(0)}(22|22) \\
&= -43,1582 + 0,9583[32,1809 - \frac{1}{2} \times 25,9494] + 0,4791 \times 35,3212 \\
&\quad + \frac{1}{2} \times 0,2396 \times 49,4932 \\
&= -1,9048 \text{ eV}
\end{aligned}$$

Jadi determinan sekulernya adalah

$$\begin{vmatrix}
-22,1234 - E & -24,2731 - 0,8366E \\
-24,2731 - 0,8366E & -1,9048 - E
\end{vmatrix} = 0$$

Dari determinan itu selanjutnya diperoleh

$$E_1 = -23,2288 \text{ eV} \text{ dan } E_2 = 78,472 \text{ eV}.$$

Substitusi energi E_1 ke persamaan sekuler menghasilkan $c_{11}/c_{21} = 4,42$, dan dengan syarat normalisasi diperoleh

$$c_{11} = 0,836 \text{ dan } c_{21} = 0,189.$$

Dengan koefisien-koefisien ini diperoleh

$$P_{11}^{(1)} = 1,398; P_{12}^{(1)} = P_{21}^{(1)} = 0,316; P_{22}^{(1)} = 0,071.$$

Dibandingkan dengan harga-harga $P_{ij}^{(0)}$, terlihat adanya perbedaan sangat besar. Oleh sebab itu harus dilakukan iterasi kedua dengan menggunakan harga-harga $P_{ij}^{(1)}$ tersebut untuk menghitung F_{ij} . Hasilnya

$$F_{11} = -23,9466 \text{ eV}, F_{12} = F_{21} = -25,5792 \text{ eV}, F_{22} = -3,3906 \text{ eV}$$

Determinan sekulernya

$$\begin{vmatrix}
-23,9466 - E & -25,5792 - 0,8366E \\
-25,5792 - 0,8366E & -3,3906 - E
\end{vmatrix} = 0$$

dari mana diperoleh

$$E_1 = -24,9696 \text{ eV} \text{ dan } E_2 = 76,432 \text{ eV}.$$

Substitusi E_1 ke dalam persamaan sekuler menghasilkan $c_{11}/c_{21} = 4,61$; setelah dinormalisasi diperoleh

$$c_{11} = 0,842 \text{ dan } c_{21} = 0,183.$$

Dengan koefisien-koefisien ini diperoleh harga-harga P_{ij} :

$$P_{11}^{(2)} = 1,418; P_{12}^{(2)} = P_{21}^{(2)} = 0,308; P_{22}^{(2)} = 0,067.$$

Terlihat, masih ada perbedaan dengan $P_{ij}^{(1)}$ sebelumnya sehingga perlu iterasi ketiga untuk menghitung F_{ij} lagi dengan menggunakan $P_{ij}^{(2)}$ di atas, dan hasilnya

$$F_{11} = -23,9738 \text{ eV}, F_{12} = F_{21} = -25,5793 \text{ eV}, F_{22} = -3,3879 \text{ eV}$$

Dari determinan sekulernya, diperoleh

$$E_1 = -24,9696 \text{ eV} \text{ dan } E_2 = 76,404 \text{ eV}.$$

Substitusi E_1 ke persamaan sekuler menghasilkan $c_{11}/c_{21} = 4,6$ dan normalisasi memberikan

$$c_{11} = 0,842 \text{ dan } c_{21} = 0,183.$$

Koefisien-koefisien ini memberikan

$$P_{11}^{(3)} = 1,418; P_{12}^{(3)} = P_{21}^{(3)} = 0,308; P_{22}^{(3)} = 0,067.$$

Hasil ini sudah sama dengan $P_{ij}^{(2)}$ sehingga perhitungan selesai (*self consistent field*). Jadi, dengan menggunakan koefisien-koefisien $\{c_{ij}\}$ terakhir diperoleh orbital atom

$$\underline{\varphi_1 = 0,842 \chi_1 + 0,183 \chi_2 \text{ dengan } E_1 = -24,9696 \text{ eV}}$$

Substitusi E_2 ke persamaan sekuler yang menggunakan harga-harga F_{ij} terakhir akan menghasilkan $c_{12} = -1,622$ dan $c_{22} = 1,818$. Dengan itu maka diperoleh orbital

$$\underline{\varphi_2 = -1,622 \chi_1 + 1,818 \chi_2 \text{ dengan } E_2 = 76,404 \text{ eV}.$$

Selanjutnya, dengan persamaan (3.73), energi keadaan dasar helium adalah

$$\begin{aligned} E_0 &= E_1 + \frac{1}{2} [P_{11} H_{11}^c + 2P_{12} H_{12}^c + P_{22} H_{22}^c] \\ &= -24,9696 + \frac{1}{2} [1,418 \times (-50,3095) + 2 \times 0,308 \times (-51,2293) \\ &\quad + 0,067 \times (-43,1582)] = -77,85 \text{ eV} \end{aligned}$$

Jika dibandingkan dengan hasil perhitungan pada paragraf 10.1 yang menggunakan metoda variasi dengan orbital atom hidrogen, metoda SCF ini memberi hasil sedikit lebih baik.

10.6 Korelasi Elektron

Hasil perhitungan energi keadaan dasar atom helium (-77,6 eV) yang menggunakan orbital 1s dengan metoda variasi di mana muatan inti di-skrin, masih di atas hasil eksperimen (-79 eV). Dengan metoda SCF di mana orbital atom dinyatakan sebagai superposisi dua buah fungsi STO memberikan hasil sedikit lebih baik (-77,85 eV), namun tetap di atas eksperimen.

Ada beberapa penyebab yang bisa berkontribusi terhadap perbedaan tersebut; penyebab yang paling dominan adalah pembentukan fungsi gelombang dengan cara determinan Slater dari orbital-spin-orbital-spin. Pada keadaan dasar dan tereksitasi singlet dari atom helium posisi kedua elektron dengan spin yang berlawanan arah bebas satu sama lain; ini tidak terkorrelasi. Memang, ketika sebuah elektron tereksitasi dengan arah yang sama dengan pasangannya (triplet), pada $r_1 = r_2$ kerapatan

peluangnya sama dengan nol (lubang Fermi). Pasangan elektron yang spinnya searah akan saling menjauhi. Hal ini sesuai dengan potensial tolak-menolak antara kedua elektron yang mempunyai kecenderungan untuk menghindar satu sama lain. Kecenderungan itulah yang disebut korelasi elektron.

Ada dua cara untuk menghadirkan korelasi elektron dalam perhitungan. Yang pertama adalah cara Hyleraas yang memasukkan jarak antara elektron r_{12} di dalam fungsi gelombang. Untuk atom helium fungsi itu adalah

$$\psi_0 = Ne^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} (1 + br_{12}) \quad (10.6.1)$$

di mana N adalah faktor normalisasi, ζ dan b adalah dua parameter yang akan divariasi. Minimalisasi terhadap ζ dan b menghasilkan energi minimum -78,7 eV dengan $\zeta = 1,849$ dan $b=0,346/a_0$. Energi hasil perhitungan ini hanya 0,3 eV di atas eksperimen; Levine (1991). Masalah dengan cara Hyleraas adalah bahwa perhitungannya sangat sulit dilakukan jika jumlah elektron cukup besar.

Cara kedua adalah interaksi konfigurasi (*configuration interaction*, CI). Dalam cara ini, fungsi gelombang dinyatakan sebagai superposisi dari fungsi-fungsi konfigurasi keadaan dasar dan tereksitasi. Jika $\{\Psi_i\}$ adalah fungsi-fungsi konfigurasi yang diperoleh dengan cara SCF, maka fungsi gelombang keadaan dasar adalah

$$\Phi_0 = \sum C_i \Psi_i \quad (10.6.2)$$

Dengan fungsi-fungsi itu sebagai basis diperoleh persamaan sekuler

$$\sum_i (H_{ij} - ES_{ij}) C_i = 0 \quad (10.6.3a)$$

dengan

$$H_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j dV \quad (10.6.3b)$$

dan

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j dV \quad (10.6.3c)$$

Contoh 3.6 Interaksi konfigurasi untuk memperoleh keadaan dasar atom helium
Sudah dilakukan perhitungan SCF yang hasilnya seperti dalam Contoh 10.5:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 = 0,842\chi_1 + 0,183\chi_2 \\ \varphi_2 &= c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 = -1,622\chi_1 + 1,818\chi_2 \end{aligned}$$

Dua konfigurasi hasil SCF dipakai sebagai basis dalam perhitungan interaksi konfigurasi. Yang pertama, kedua elektron di φ_1 maka fungsi konfigurasinya adalah

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

dan yang kedua, kedua elektron di φ_2 maka fungsi konfigurasinya adalah

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2(1)\varphi_2(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Persamaan sekuler adalah

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0$$

Dengan kedua konfigurasi di atas, maka

$$H_{11} = \int \Psi_1^* \hat{H} \Psi_1 dV = -77,85 eV.$$

adalah energi atom helium yang diperoleh dengan metoda SCF.

$$\begin{aligned} H_{21} &= \int \Psi_2^* \hat{H} \Psi_1 dV = \frac{1}{2} \int \varphi_2^*(1) \varphi_2^*(2) (H_1^c + H_2^c + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}) \varphi_1(1) \varphi_1(2) dV_1 dV_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \int \varphi_2^*(1) \varphi_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(1) \varphi_1(2) dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

karena $\int \varphi_2^*(1) \varphi_1(1) dV_1 = \int \varphi_2^*(2) \varphi_1(2) dV_2 = 0$. Jadi,

$$\begin{aligned} H_{21} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int [c_{12}^2 \chi_1(1) \chi_1(2) + c_{12} c_{22} \chi_1(1) \chi_2(2) + c_{12} c_{22} \chi_2(1) \chi_1(2) + c_{22}^2 \chi_2(1) \chi_2(2)] \frac{1}{r_{12}} \\ &\quad [c_{11}^2 \chi_1(1) \chi_1(2) + c_{11} c_{21} \chi_1(1) \chi_2(2) + c_{11} c_{21} \chi_2(1) \chi_1(2) + c_{21}^2 \chi_2(1) \chi_2(2)] dV_1 dV_2 \\ &= c_{11}^2 c_{12}^2 (11|11) + 2(c_{11}^2 c_{12} c_{22} + c_{11} c_{21} c_{12}^2) (11|12) + 2c_{11} c_{21} c_{12} c_{22} (11|22) \\ &\quad + (c_{11}^2 c_{22}^2 + 2c_{11} c_{21} c_{12} c_{22} + c_{21}^2 c_{12}^2) (12|12) + 2(c_{11} c_{21} c_{22}^2 + c_{21}^2 c_{12} c_{22}) (12|22) + c_{21}^2 c_{22}^2 (22|22) \\ &= 7,86 eV = H_{12} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{22} &= \int \Psi_2^* \hat{H} \Psi_2 d\tau = \int \varphi_2^*(1) \varphi_2^*(2) [H^c(1) + H^c(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}] \varphi_2(1) \varphi_2(2) dV_1 dV_2 \\ &= \int \varphi_2^*(1) H^c(1) \varphi_2(1) dV_1 + \int \varphi_2^*(2) H^c(2) \varphi_2(2) dV_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_2^*(1) \varphi_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_2(1) \varphi_2(2) dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int \varphi_2^*(1) H^c(1) \varphi_2(1) dv_1 &= c_{12}^2 \int \chi_1(1) H^c(1) \chi_1(1) dv_1 + 2c_{12} c_{22} \int \chi_1(1) H^c(1) \chi_2(1) dv_1 \\ &\quad + c_{22}^2 \int \chi_2(1) H^c(1) \chi_2(1) dv_1 \\ &= c_{12}^2 H_{11}^c + 2c_{12} c_{22} H_{12}^c + c_{22}^2 H_{22}^c = \int \varphi_2^*(2) H^c(2) \varphi_2(2) dv_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_2^*(1) \varphi_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_2(1) \varphi_2(2) dv_1 dv_2 &= \\ = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int [c_{12} c_{12} \chi_1(1) \chi_1(2) + c_{12} c_{22} \chi_1(1) \chi_2(2) + c_{12} c_{22} \chi_2(1) \chi_1(2) + c_{22} c_{22} \chi_2(1) \chi_2(2)] \frac{1}{r_{12}} \\ &\quad [c_{12} c_{12} \chi_1(1) \chi_1(2) + c_{12} c_{22} \chi_1(1) \chi_2(2) + c_{12} c_{22} \chi_2(1) \chi_1(2) + c_{22} c_{22} \chi_2(1) \chi_2(2)] dv_1 dv_2 \\ &= c_{12}^4 (11|11) + 4c_{12}^3 c_{22} (11|12) + 2c_{12}^2 c_{22}^2 (11|22) + 4c_{12}^2 c_{22}^2 (12|12) + 4c_{12} c_{22}^3 (21|22) + c_{22}^4 (22|22) \end{aligned}$$

Jadi,

$$H_{22} = 2(c_{12}^2 H_{11}^c + 2c_{12}c_{22} H_{12}^c + c_{22}^2 H_{22}^c) + c_{12}^4 (11|11) + 4c_{12}^3 c_{22} (11|12) + 2c_{12}^2 c_{22}^2 (11|22) \\ + 4c_{12}^2 c_{22}^2 (12|12) + 4c_{12} c_{22}^3 (21|22) + c_{22}^4 (22|22) \\ = 87,58 \text{ eV}$$

Karena ortonormal maka integral overlap adalah

$$S_{11} = \int \Psi_1^* \Psi_1 dV = 1, \quad S_{22} = \int \Psi_2^* \Psi_2 dV = 1; \quad S_{12} = S_{21} = \int \Psi_1^* \Psi_2 dV = 0$$

Dengan hasil-hasil di atas maka persamaan sekuler adalah

$$\begin{pmatrix} -77,85 - E & 7,861 \\ 7,861 & 87,5 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0$$

Determinan=0,

$$\begin{vmatrix} -77,85 - E & 7,861 \\ 7,861 & 87,58 - E \end{vmatrix} = 0$$

sehingga diperoleh

$$E^2 - 9,73E - 6879,9 = 0 \rightarrow E_1 = -78,44 \text{ eV}, \quad E_2 = 87,96 \text{ eV}$$

Substitusi E_1 ke persamaan sekuler menghasilkan $C_{21}/C_{11}=0,08$ sehingga dengan normalisasi diperoleh $C_{11}=0,997$ dan $C_{21}=-0,079$. Jadi, perhitungan CI ini menghasilkan energi keadaan dasar atom helium

$$E_0 = -78,44 \text{ eV}$$

dengan fungsi gelombang

$$\Phi_0 = 0,997\Psi_1 - 0,079\Psi_2$$

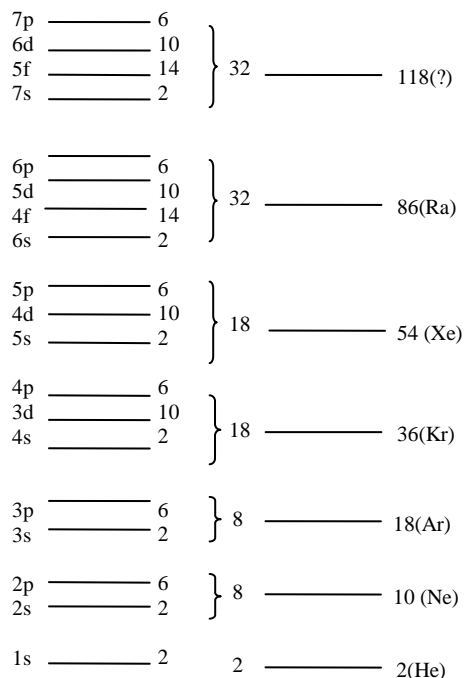
Terlihat bahwa interaksi konfigurasi dapat memperbaiki energi keadaan dasar dari -77,85 eV menjadi -78,44 eV (harga eksperimen -79eV).

10.7 Susunan Elektron dalam Atom

Susunan elektroni dalam suatu atom secara kualitatif dapat difahami atas dasar orbital-orbital atom hidrogen. Menurut prinsip eksklusif Pauli (1924) setiap orbital atom φ_{nlm_ℓ} dapat mengakomodasikan maksimum dua buah elektron dengan spin yang berlawanan. Untuk setiap bilangan kuantum orbital ℓ ada $2\ell+1$ buah harga bilangan kuantum magnetik orbital m_ℓ , dan untuk setiap m_ℓ ada dua buah bilangan kuantum magnetik spin m_s ($\pm 1/2$). Maka berdasarkan eksklusi Pauli jumlah maksimum elektron yang terakomodasikan untuk setiap harga ℓ adalah $2(2\ell+1)$. Berikut ditunjukkan secara eksplisit simbol dan jumlah maksimum elektron yang dapat terakomodasikan untuk setiap harga ℓ .

| | | | | | |
|----------------|---|---|----|----|----|
| Simbol: | s | p | d | f | g |
| Harga ℓ : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Jum elektron: | 2 | 6 | 10 | 14 | 18 |

Dengan menggunakan prinsip ini, elektron-elektron dapat ditempatkan ke setiap orbital mulai dari energi yang paling rendah hingga mencapai maksimum. Jika suatu orbital $n\ell$ telah penuh, orbital berikutnya mulai diisi. Metoda penyusunan seperti ini disebut prinsip *Aufbau*. Sesuai dengan urutan besarnya energi, dalam Gb. 3.9 diperlihatkan urutan orbital $n\ell$ dalam pengisian elektron.



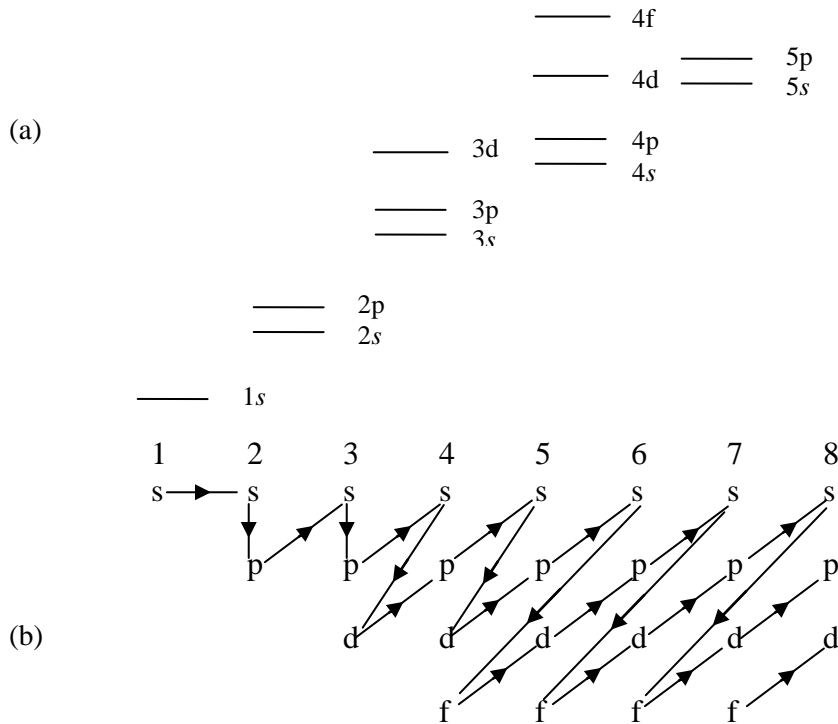
Gb. 10.9 Tingkat-tingkat energi atom dan prinsip Aufbau.

Sebagai akibat dari interaksi spin-orbit, suatu orbital np ($n > 1$) memiliki energi lebih tinggi dari pada ns tetapi lebih rendah dari pada $(n+1)s$. Energi suatu orbital nd sedikit di atas $(n+1)s$ tetapi sedikit lebih rendah dari pada $(n+1)p$. Antara orbital-orbital $1s$ dan $2s$, $2p$ dan $3s$, $3p$ dan $4s$, $4p$ dan $5s$ muncul sejenis gap energi. Karena kehadiran gap-gap itu, terjadi pengelompokan tingkat-tingkat energi. Kelompok itu disebut **sel**, dan setiap orbital ($n\ell$) di dalam sel disebut sub-sel. Jumlah maksimum elektron dari sel-sel berurutan yang terisi penuh adalah 2, 10, 18, 36, 54, 86 dan seterusnya. Atom-atom dengan jumlah elektron maksimum seperti He, Ne, Ar, Kr, Xe dan Rd disebut gas mulia (*inert gas*).

Tabel 10.2 Struktur elektronik dan konfigurasi keadaan dasar beberapa atom.

| Atom | n=1 | | n=2 | | | Konfigurasi | Term |
|------|-----|----|-----------------|-----------------|-----------------|---|-------------------------------|
| | 1s | 2s | 2p _x | 2p _y | 2p _z | | |
| H | ↑ | | | | | 1s | ² S _{1/2} |
| He | ↑↓ | | | | | 1s ² | ¹ S ₀ |
| Li | ↑↓ | ↑ | | | | 1s ² 2s | ² S _{1/2} |
| Be | ↑↓ | ↑↓ | | | | 1s ² 2s ² | ¹ S ₀ |
| B | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | | | 1s ² 2s ² 2p | ² P _{1/2} |
| C | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | | 1s ² 2s ² 2p ² | ³ P ₀ |
| N | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | 1s ² 2s ² 2p ³ | ⁴ S |
| O | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | 1s ² 2s ² 2p ⁴ | ³ P ₂ |
| F | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | 1s ² 2s ² 2p ⁵ | ² P _{3/2} |
| Ne | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² 2p ⁶ | ¹ S |

Ketika mengisi orbital p harus diingat bahwa orbital ini terdiri dari tiga sub-sel p_x , p_y dan p_z , yang masing-masing dapat mengakomodasikan 2 elektron. Dalam pengisiannya harus sebanyak mungkin elektron dengan spin-spin paralel. Jadi, pada atom C kedua spin elektron itu paralel, pada atom N ada tiga spin paralel, pada O dua spin paralel dan yang dua lagi anti-paralel. Dalam Tabel 10.2 diperlihatkan penempatan elektron-elektron sehubungan dengan spinnya. Keadaan yang sama terjadi pada orbital d yang terdiri dari lima sub-sel. Hal ini sesuai dengan aturan Hund: resultan spin dari keadaan dasar atom-atom yang masih sesuai dengan prinsip eksklusif Pauli memiliki harga terbesar. Tingkat-tingkat energi terkait dengan orbital-orbital suatu atom besar cenderung mengikuti urutan dalam Gb.10.10 (a) dan (b). Terlihat bahwa setelah $n=2$ tingkat-tingkat energi itu beroverlap, energi orbital $4s$ sedikit lebih rendah dari pada $3d$ dan orbital $5s$ lebih rendah dari pada $4d$, $6s$ lebih rendah $4f$ dan seterusnya.



Gb 10.10 (a) Tingkat-tingkat energi orbital-orbital atom berat, (b) urutan pengisian elektron-elektron.

Term dalam konfigurasi (Tabel 10.2) secara umum dapat dituliskan seperti $^{2S+1}L_J$ di mana L menyatakan total bilangan kuantum orbital dengan simbol sebagai berikut.

| L | Simbol |
|---|--------|
| 0 | S |
| 1 | P |
| 2 | D |
| 3 | F |

J menyatakan bilangan kuantum total $J=L+S$, dan $2S+1$ menyatakan multiplisitas spin. Dalam Tabel 10.1 atom H memiliki hanya satu elektron di orbital $1s$ sehingga konfigurasinya $1s^1$, $L=0$ maka simbolnya S, spin $S=1/2$ maka $2S+1=2$, dan $J=L+S=1/2$; maka term untuk atom H adalah $^2S_{1/2}$. Dalam atom He, ada dua elektron dengan spin antiparalel di orbital $1s$ sehingga konfigurasinya $1s^2$, $L=0$ maka simbolnya S, $S=0$ sehingga $2S+1=1$, $J=0$, maka term keadaan dasar He adalah 1S_0 . Dalam atom Li ada tiga elektron, dua di orbital $1s$ dengan spin antiparalel dan satu lagi di orbital $2s$,

konfigurasinya $1s^2 2s^1$; $L=0$ maka simbolnya S, $S=1/2$ maka $2S+1=2$, dan $J=1/2$ sehingga term keadaan dasar Li adalah $^2S_{1/2}$. Atom B mempunyai 5 elektron, dengan konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^1$: $L=1$, $S=1/2$, $J=1/2, 3/2$ dan term keadaan dasarnya $^2P_{1/2}$. Konfigurasi elektron dari beberapa atom dalam keadaan dasar dapat dilihat dalam Apendiks 6.

Teori tentang struktur atom yang memiliki sel-sel lengkap ditambah dengan satu atau dua elektron terluar, relatif sederhana. Elektron-elektron pada sel penuh disebut teras dan sisanya disebut elektron-elektron valensi. Contohnya atom C yang konfigurasi keadaan dasarnya $1s^2 2s^2 2p^2$. Terasnya adalah $1s^2$ (sama dengan He) sedangkan elektron-elektron $2s^2 2p^2$ adalah elektron valensi. Itu sebabnya konfigurasi itu dituliskan [He] $2s^2 2p^2$. Perlu disadari bahwa jika berikatan dengan atom lain, sebuah elektron promosi dari $2s$ ke $2p$ sehingga terjadi pembentukan orbital atom baru yang disebut hibrida (h). Dalam sp^1 misalnya hibrida-hibrida h_1 dan h_2 dibentuk oleh kombinasi $2s$ dan $2p_x$ dalam sp^2 hibrida-hibrida h_1, h_2 dan h_3 dibentuk oleh kombinasi $2s, 2p_x$ dan $2p_y$.

Energi ikat elektron-elektron teras jauh lebih besar dari pada elektron valensi, dan itu meningkat cepat dengan semakin besarnya nomor atom. Karena ikatan yang kuat itu, elektron-elektron teras suatu atom secara praktis tidak terganggu dalam banyak proses kimiawi. Dalam berbagai sifat kimia seperti ikatan antar atom dalam molekul dan reaksi kimia, peran elektron-valensi sangat dominan. Suatu sel yang terisi penuh memiliki $L=0$ dan $S=0$. Artinya, momentum sudut dan spin suatu atom ditentukan oleh elektron-elektron-valensinya saja. Misalnya, atom dengan satu elektron-valensi memiliki $S=1/2$ dan semua tingkat energi di mana hanya elektron-valensi itu saja yang tereksitasi adalah dublet ($2S+1=2$). Untuk atom-atom ini $L=\ell$ yakni bilangan kuantum orbital dari elektron-valensi itu sendiri.

Rumusan yang dapat mem-*fit* tingkat-tingkat energi elektron-valensi adalah:

$$E_n = -Rhc \left(\frac{Z_{eff}}{n_{eff}} \right)^2 = -Rhc \zeta_n \quad (10.7.1)$$

di mana R adalah konstanta Rydberg dan ζ_n adalah eksponen orbital seperti dalam persamaan (10.5.10b).

Dalam persamaan (10.7.1) berlaku

$$Z_{eff} = Z - \sigma \text{ dan } n_{eff} = n - \delta \quad (10.7.2)$$

di mana σ konstanta skrining, dan δ adalah cacat kuantum yang nilainya bergantung pada harga-harga n dan ℓ dari elektron valensi. Untuk atom litium dan natrium nilai δ seperti dalam Tabel 10.3.

Tabel 10.3 Nilai δ untuk Li dan Na

| | s | p | d |
|---------------|------|------|------|
| Li ($Z=3$) | 0,4 | 0,04 | 0 |
| Na ($Z=11$) | 1,37 | 0,88 | 0,01 |

Nilai σ ditentukan sebagai berikut: Tetapkan kulit (n) di mana elektron yang akan ditentukan nilai σ nya berada. Nilai σ untuk elektron itu merupakan jumlah kontribusi-kontribusi berikut, (i) setiap elektron lain di kulit yang sama menimbulkan faktor skrining 0,35; (ii) setiap elektron di kulit ($n-1$) menimbulkan faktor 0,85 dan elektronj di kulit ($n-2$) menimbulkan faktor 1; (iii) jika elektron di kulit d dan f faktor 1 diberikan oleh setiap elektron yang ada di bawahnya.

Contoh 10.7 Menentukan Z_{eff} .

1) Z_{eff} untuk elektron $2s$ dari atom Li.

Konfigurasi elektron $1s^2 2s$. Terhadap satu elektron $2s$ ada dua elektron di $1s$., maka kontribusinya $\sigma=2 \times 0,85=1,7$. Maka $Z_{\text{eff}}=Z-\sigma=3-1,7=1,3$.

2) Z_{eff} untuk satu elektron $2p$ dari atom Na.

Konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

Terhadap dsatu elektron di $2p$ ada 7 lima elektron di kulit yang sama ($n=2$) dan dua elektron di $2s$ ($n=1$), maka $\sigma=7 \times 0,35+2 \times 0,85=4,15$. Maka $Z_{\text{eff}}=11-4,15=6,85$. Elekyron $3s$ tidak memberikan pengaruh.

3) Z_{eff} untuk elektron $3s$ dari atom Na.

$\sigma=8 \times 0,85+2 \times 1=8,8$. Maka $Z_{\text{eff}}=11-8,8=2,2$.

Atom-atom yang memiliki elektron di sub-sel d dikenal sebagai logam transisi. Atom-atom itu mulai dari Sc hingga Zn, dari Y hingga Cd, dan dari Lu hingga Hg; lihat Apendiks 4. Elektron-elektron terluar suatu atom logam transisi selalu di sub-sel s yang jari-jarinya lebih besar daripada d . Peningkatan nomor atom (Z) diiringi oleh penambahan elektron pada sub-sel d ; efeknya pada elektron di s sangat kecil. Karena kecilnya perubahan jari-jari dan energi ionisasinya maka sifat kimia atom-atom logam transisi tidak banyak berbeda satu-sama lain. Konduktivitas listrik atom-atom ini menurun dari Sc ke Mn dan selanjutnya meningkat hingga Cu; meningkat dari Y hingga Ag, meningkat dari Lu hingga Au. Suseptibilitas magnetnya boleh dikatakan sama, karena besarnya momentum sudut yang dimiliki elektron-elektron d , dan besarnya jumlah elektron- d yang dapat saling menggandengkan momen magnet spinnya. Fe, Ni dan Co bersifat feromagnet sedangkan Cu dan Zn bersifat diamagnet dan atom-atom lainnya bersifat paramagnet.

Atom-atom yang pengisian sub-sel $4f$ -nya setelah sub-sel $6s$ disebut logam tanah-langka (*rare earth*). Sifatnya mirip dengan logam transisi. Karena banyaknya jumlah elektron di sub-sel $4f$ dan karena banyaknya jumlah elektron yang dapat menyearahkan momen magnet spin mereka, maka suseptibilitas paramagnet atom-atom ini lebih besar daripada logam transisi. Demikian pula sifat feromagnetnya, lebih besar daripada Fe. Untuk jelasnya lihat Alonso et al. (1979).

10.8 Kopling Russel-Saunders; Hukum Hund

Total momentum sudut suatu atom dapat menentukan sifat-sifat magnetik atom dan probabilitas transisi dalam proses radiasi. Pada suatu atom yang terisolasi, total momentum sudutnya selalu konstan; dengan menyatakan J sebagai bilangan kuantum maka harga eigen dari \hat{J}^2 dan \hat{J}_z adalah:

$$J^2 = J(J+1)\hbar^2; \quad J_z = M_J \hbar; \quad M_J = \pm J, \pm (J-1), \dots \dots \quad (10.7.3)$$

Untuk setiap konfigurasi elektron dari suatu atom, ada beberapa harga yang mungkin dari J , masing-masing dengan energi yang berbeda. Masalahnya adalah bagaimana menentukan harga-harga J yang dimungkinkan untuk setiap konfigurasi dan fungsi-fungsi gelombang bersangkutan.

Suatu metoda yang dapat dipakai untuk menentukan harga-harga J adalah metoda *L-Scoupling* atau disebut juga *Russel-Saunders coupling*. Dengan memandang elektron-elektron bebas satu sama lain, fungsi gelombang seperti dalam persamaan (3.59b) di mana setiap keadaan dinyatakan dengan bilangan-bilangan kuantum secara lengkap, maka total momentum sudut adalah $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$

dan $L_z = \sum_i L_{zi}$. Jika L dan M_L adalah bilangan kuantum, maka berlaku

$$L^2 = L(L+1)\hbar^2; \quad L_z = M_L \hbar; \quad M_L = \pm L, \pm (L-1), \dots \dots \quad (10.7.4)$$

dengan $M_L = \sum_i m_{li}$. Dengan cara yang sama dapat dilakukan untuk spin, $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ dan

$S_z = \sum_i S_{zi}$. Jika S dan M_S adalah bilangan kuantum, maka

$$S^2 = S(S+1)\hbar^2; \quad S_z = M_S \hbar; \quad M_S = \pm S, \pm(S-1), \dots \quad (10.7.5)$$

dengan $m_s = \sum_i m_{si}$. Jika \vec{L} dan \vec{S} diketahui, total momentum sudut untuk konfigurasi

ditetapkan dengan $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Harga-harga yang mungkin dari bilangan kuantum J adalah:

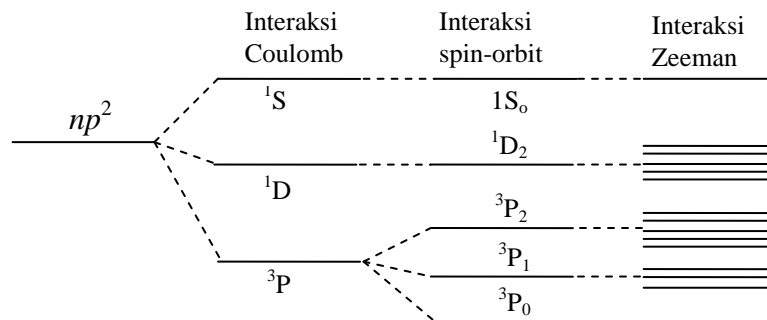
$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (10.7.6)$$

Keadaan suatu atom ditetapkan dengan ketiga bilangan kuantum L , S , dan J . Keadaan-keadaan suatu konfigurasi dengan L dan S yang sama dinyatakan dengan suatu term atau simbol. Setiap term dari suatu konfigurasi memiliki energi yang berbeda. Energi setiap term bergantung pada harga L . Setiap harga L berkaitan dengan orientasi relatif yang berbeda dari momentum-momentum sudut elektron-elektron, dan oleh sebab itu berkaitan dengan orientasi relatif yang berbeda dari gerakan-gerakannya. Hal ini menyebabkan interaksi Coulomb yang berbeda dan menyebabkan harga energi atom yang berbeda. Keadaan-keadaan suatu term dengan L dan S yang sama tetapi berbeda harga J secara praktis memiliki energi yang sama dan menimbulkan suatu multiplet. Pecahnya suatu term $L-S$ sesuai dengan harga-harga J merupakan efek interaksi spin-orbit. Karena $S < L$, maka ada $(2S+1)$ buah harga-harga J yang berbeda; inilah yang disebut multiplisitas. Seperti telah dikemukakan sebelumnya, suatu term ditandai dengan simbol $^{2S+1}L_J$ di mana L menyatakan total bilangan kuantum orbital, J menyatakan bilangan kuantum total $J=L+S$, dan $2S+1$ menyatakan multiplisitas.

Penulisannya adalah $^{2S+1}L_J$ di mana simbol untuk $L=0$ adalah S, $L=1$ adalah P dan $L=2$ adalah D. Sebagai contoh, konfigurasi ns^2 hanya memberikan term singlet 1S_0 seperti pada helium, di mana $L=0$, $S=0$ dan $J=0$. Untuk konfigurasi np^2 term yang mungkin adalah $L=0$, $S=0$, $J=0$ atau 1S_0 , $L=2$, $S=0$, $J=2$ atau 1D_2 dan $L=1$, $S=1$, dan $J=2$ atau 3P_2 .

Susunan term-term dalam suatu konfigurasi elektron-elektron yang sama, dapat dilakukan dengan mengikuti aturan empiris Hund:

- (i) dari semua term yang mungkin, term dengan multiplisitas terbesar (S paling besar) memiliki energi paling rendah; dari semua term dengan multiplisitas yang sama, yang paling besar harga L -nya memiliki energi terendah.
- (ii) susunan tingkat-tingkat multiplisitas dari setiap term akan normal (J paling kecil berenergi paling rendah) bilamana sub-sel kurang dari setengah. Susunan jadi terbalik jika sub-sel lebih dari setengah.



Gb..10.11 Tingkat-tingkat energi dalam konfigurasi np^2 .

Dalam Gb. 10.11 diperlihatkan urutan tingkat-tingkat energi dalam konfigurasi np^2 mulai dari yang paling rendah: 3P , 1D dan 1S yang pecah karena pengaruh Coulomb terhadap momentum sudut total L seperti telah dikemukakan di atas. Karena adanya interaksi spin-orbit maka 3P yang triplet

($S=1$) akan pecah tiga, masing-masing dengan $J=0, 1, \text{ dan } 2$. Terakhir diperlihatkan juga bahwa interaksi dengan medan magnet (efek Zeeman) memecah setiap term berdasarkan harga J -nya dengan jumlah pecahan ($2J+1$); Alonso et al. (1979).

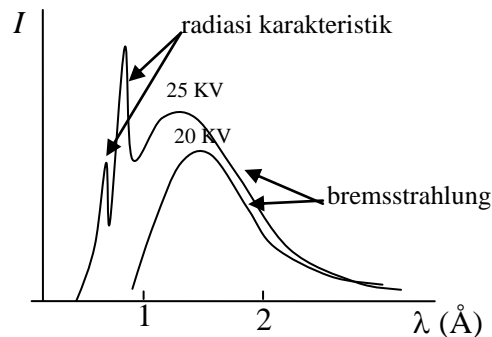
Besarnya jumlah tingkat-tingkat energi yang dalam suatu atom banyak-elektron memperlihatkan spektrum yang jauh lebih rumit dari pada atom berelektron-tunggal. Transisi-transisi elektron dibatasi oleh aturan seleksi; untuk transisi-dipol-listrik aturan seleksinya adalah:

$$\begin{aligned} \Delta L &= \pm 1, \quad \Delta S = 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \quad (\text{tidak } 0 \rightarrow 0) \\ \Delta M_J &= 0, \pm 1 \end{aligned} \tag{10.7.7}$$

Transisi $J=0 \rightarrow J'=0$ terlarang karena melanggar hukum kekekalan momentum sudut karena suatu foton memiliki satu unit momentum sudut atau spin.

10.10 Sinar-X

Jika elektron berenergi tinggi mengenai suatu plat dari atom tertentu, maka sebagian energinya akan berubah menjadi radiasi (sinar-X) yang diemisikan oleh plat tersebut; radiasi itu disebut bremsstrahlung, yakni radiasi karena elektron diperlambat ketika tiba di plat. Intensitas radiasi ini kontinu terhadap panjang gelombang. Jika energi elektron itu cukup besar, maka di samping radiasi bremsstrahlung, plat mengemisikan juga sinar-X dengan intensitas yang sangat sempit dalam panjang gelombang. Radiasi ini disebut radiasi karakteristik. Kedua jenis radiasi itu diperlihatkan dalam Gb.10.7.



Gb.10.7 Spektrum sinar-X.

Penjelasan radiasi karakteristik yang tajam itu adalah sebagai berikut. Ketika elektron berenergi tinggi menumbuk plat, artinya menumbuk atom-atom dalam plat, energi itu cukup besar untuk dapat mengeluarkan elektron dari suatu sel penuh dan meninggalkan kekosongan di sel itu. Elektron lain ditingkat energi yang lebih tinggi (misalnya elektron valensi) segera akan mengisi kekosongan itu, dan sel menjadi penuh kembali. Turunnya elektron dari tingkat energi tinggi ke tingkat energi rendah akan disertai oleh emisi gelombang elektromagnet, dalam hal ini sinar-X yang disebut radiasi karakteristik. Jika sel yang diisi itu adalah sel-K, maka sinar-X yang dihasilkan dikarakterisasi dengan K_{α} , K_{β} , dan K_{γ} sehubungan dengan sel asal elektron pengisi, yakni sel-L, sel-M dan sel-N. Demikian juga, jika sel yang diisi itu adalah sel-L, maka sinar-X yang dihasilkan dikarakterisasi dengan L_{α} , dan L_{β} , sehubungan dengan sel asal elektron pengisi, yakni sel-M dan sel-N.

Pada saat pengisian, elektron akan mengikuti aturan seleksi. Misalnya pengisian sel-K dengan term $^2S_{1/2}$ hanya bisa oleh elektron yang berasal dari sel-L dengan term $^2P_{1/2}$ dan $^2P_{3/2}$ tidak dengan term $^2S_{1/2}$. Hal ini pula yang menyebabkan teramatinya struktur halus pada radiasi karakteristik.

10.11 Laser

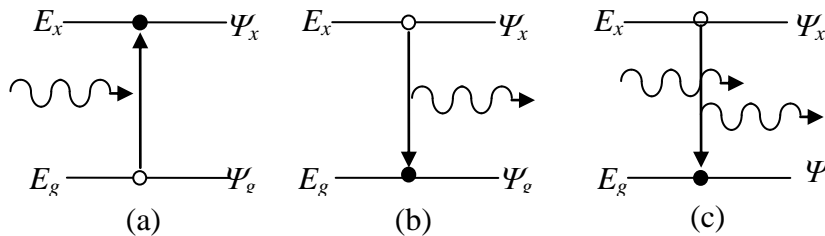
Suatu atom yang tereksitasi, misalnya karena menyerap foton, bisa turun ke energi keadaan yang lebih rendah atau malah kembali ke keadaan dasarnya melalui dua proses radiasi. Pertama, emisi spontan yang menghasilkan fluoresensi dan fosforesensi, dan kedua, emisi terimbas atau terangsang yang melatar-belakangi mekanisme laser (light amplification by stimulated emission of radiation). Kedua jenis emisi ini (lihat Gb.10.8) masing-masing dirumuskan sebagai berikut:

Emisi spontan: Atom*→Atom+foton

Emisi terangsang: Foton+Atom*→Atom+2 foton

Di mana tanda * menyatakan keadaan tereksitasi. Dalam emisi terangsang, foton pertama dan foton kedua (yang diemisikan saat atom kembali ke keadaan dasar), memiliki frekuensi, fasa dan arah yang sama; keadaan ini disebut koheren.

Tinjau sekumpulan atom sejenis dalam keadaan tereksitasi Ψ_x ; andaikan ada sebuah foton yang sesuai mengenai dan merangsang sebuah atom, sehingga atom itu turun ke keadaan dasar Ψ_g dan dihasilkan dua buah foton yang sama (Gb.10.8). Masing-masing foton



Gb.10.8 Absorpsi (a), emisi spontan (b) dan emisi terangsang (c).

itu akan merangsang sebuah atom dan menghasilkan dua foton, demikian selanjutnya. Bisa juga terjadi sebuah foton terserap oleh sebuah atom di keadaan dasarnya hingga tereksitasi.

Peluang sebuah atom untuk tereksitasi karena menyerap foton sama dengan peluangnya untuk kembali ke keadaan dasar sambil mengemisikan foton karena dirangsang oleh foton yang sama. Oleh sebab itu, untuk memperoleh sejumlah foton sebagai hasil netto dari kedua proses, jumlah atom dalam keadaan tereksitasi harus lebih besar daripada jumlah atom dalam keadaan dasar. Keadaan ini disebut pembalikan populasi (population inversion), yakni keadaan yang tidak normal.

Dalam keadaan setimbang termal, sebagian besar atom-atom berada dalam keadaan dasarnya dan sedikit sekali yang tereksitasi. Perbandingan jumlah (populasi) atom tereksitasi dan jumlah atom di keadaan dasarnya mengikuti distribusi Boltzmann:

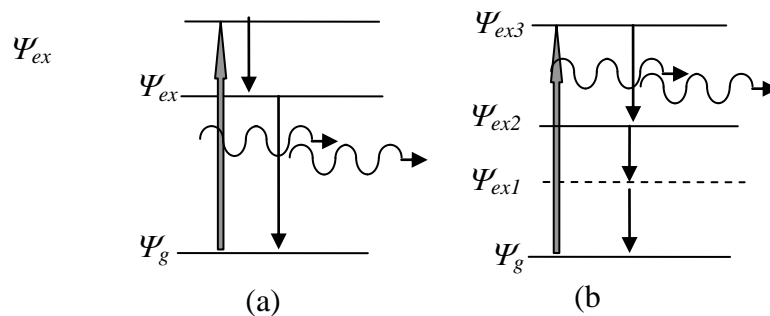
$$\frac{N_{ex}}{N_g} = e^{-(E_{ex}-E_g)/k_B T} \tag{10.9.6}$$

di mana E_x dan E_g masing-masing energi keadaan tereksitasi dan energi keadaan dasar, k_B adalah konstanta Boltzmann dan T suhu Kelvin. Karena E_g jauh lebih negatif daripada E_x maka $N_{ex} \ll N_g$. Populasi N_x dapat mendekati N_g hanya pada suhu sangat tinggi yang tidak mungkin dilakukan. Cara yang dapat dilakukan untuk meningkatkan populasi N_x adalah dengan penyinaran dari luar (misalnya pulsa listrik atau cahaya); proses penyinaran ini disebut *optical pumping*. Atom-atom yang pada umumnya berada dalam keadaan dasar dipompa agar tereksitasi sebanyak-banyaknya hingga terjadi pembalikan populasi, $N_{ex} \gg N_g$.

Ditinjau dari tingkat-tingkat energi dari suatu atom yang terlibat dalam proses laser, ada beberapa sistem laser: sistem tiga tingkat dan sistem empat tingkat seperti diperlihatkan dalam

Gb.10.9. Dalam sistem tiga tingkat proses *pumping* dilakukan ke tingkat teratas yakni keadaan eksitasi Ψ_{ex2} yang berumur sangat singkat dan laser berlangsung antara Ψ_{ex1} dan keadaan dasar. Contoh laser ini adalah laser dioda GaAs ($\lambda=800-1600$ nm) yang biasa digunakan dalam sistem komunikasi optik.

Dalam sistem empat tingkat, seperti laser He-Ne dengan campuran 90% He dan 10% Ne, *pumping* terhadap atom-atom He keadaan dasar (1s) dilakukan ke tingkat teratas yakni keadaan eksitasi Ψ_{x3} (2s) yang metastabil (20,6 eV); He tak dapat turun ke keadaan dasarnya; baru setelah bertumbukan dengan atom-atom Ne yang masih di keadaan dasarnya (2p), atom-atom He menyerahkan energinya ke atom-atom Ne; He segera turun ke keadaan dasarnya (1s) dan atom-atom Ne tereksitasi ke Ψ_{x3} (5s) dengan energi yang sama. Proses laser diperankan oleh atom-atom Ne antara keadaan eksitasi Ψ_{x3} (5s) dan keadaan eksitasi Ψ_{x2} (3p) di bawahnya dengan $\lambda=633$ nm (merah); setelah melalui keadaan 3s atom-atom Ne segera turun ke keadaan dasar (2p).



Gb.10.9 Dua buah sistem laser, tiga tingkat (a) dan empat tingkat (b).

Garis panah tebal menyatakan *pumping*. Untuk memperoleh sinar laser berintensitas tinggi, bahan laser ditempatkan dalam suatu kavitas yang diperlengkapi dengan cermin-cermin setengah-pantul. Sinar laser bolak-balik di antara kedua cermin secara tegak lurus dan setelah intensitasnya cukup tinggi sinar itu keluar dari kavitas.

Soal-soal

- 10.1 Konfigurasi elektron suatu atom adalah $4s4p3d$; dengan $M_L=1$ dan $M_S=3/2$ tuliskanlah semua fungsi gelombang yang mungkin dalam bentuk determinan Slater.
- 10.2 Tentukanlah term untuk konfigurasi elektron di bawah ini, dan tunjukkanlah dalam setiap kasus term yang mana berenergi paling rendah.
(i) ns , (ii) np^3 , (iii) $(np^2)(n's)$, (iv) $(nd^2)(n'p)$.
- 10.3 Nyatakanlah harga-harga bilangan kuantum S , L , dan J dalam term-term berikut: 1S_0 , $^2S_{1/2}$, 1P_1 , 3P_2 , 1D_2 , dan 5D_1 .
- 10.4 Tentukanlah transisi-transisi dipole listrik di bawah ini yang diizinkan.
(a) $1s \rightarrow 2s$,
(b) $1s \rightarrow 2p$,
(c) $2p \rightarrow 3d$,
(d) $3s \rightarrow 5p$, dan
(e) $3s \rightarrow 3d$.
- 10.5 Transisi elektron dalam atom Na dari orbital $3p$ ke orbital $3s$ menghasilkan garis dengan panjang gelombang 589 nm . Hitunglah panjang gelombangnya. Hitung juga untuk transisi dari $2p$ ke $2s$.
- 10.6 Spektrum suatu ion berelektron-tunggal dari sebuah elemen menunjukkan orbital-orbital ns berenergi 0 , 2057972 cm^{-1} , 2439156 cm^{-1} dan 2572563 cm^{-1} untuk $n=1, 2, 3, 4$. Tentukan elemen itu serta ramalkan energi ionisasi ion itu.
- 10.7 Berdasarkan persamaan (3.77) tentukanlah energi keadaan dasar dan keadaan eksitasi pertama dari elektron valensi dalam atom Li dan Na.
- 10.8 Beberapa garis K_α dari berbagai atom yang telah pernah diukur adalah: magnesium: $9,87 \text{ \AA}$; sulfur: $5,36 \text{ \AA}$; kalsium: $3,35 \text{ \AA}$; chromium: $2,29 \text{ \AA}$; cobalt: $1,79 \text{ \AA}$; tembaga: $1,54 \text{ \AA}$; rubidium: $0,93 \text{ \AA}$; dan tungsten: $0,21 \text{ \AA}$. Plot akar frekuensi terhadap nomor atom. H.G.Mosley menemukan hubungan empiris dalam bentuk $f^{1/2}=A(Z-\eta)$. Dari gambar hasil plot tersebut taksirlah harga-harga A dan η .
- 10.9 Hitunglah konstanta kopling spin-orbit untuk electron $2p$ dalam orbital jenis Slater, dan evaluasi hal itu untuk atom-atom netral dari boron hingga fluor.
- 10.10 Tuliskan Hamiltonian electron untuk atom Li ($Z=3$) dan tunjukkan bahwa jika potensial elektron-elektron diabaikan maka fungsi gelombangnya bisa dinyatakan sebagai perkalian dari $\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)$ dari orbital-orbital hidrogen dan energinya merupakan perjumlahan energy masing-masing elektron.
- 10.11 Orbital-orbital jenis Slater dapat dinormalisasi tetapi tidak orthogonal satu sama lain. Dalam prosedur ortogonalisasi Schmidt suatu orbital φ_1 bisa dibuat orthogonal terhadap orbital φ_2 dengan membentuk $\varphi'_1 = \varphi_1 - c\varphi_2$ dengan $c = \int \varphi_1^* \varphi_2 dV$. Buktikan bahwa φ'_1 dan φ_2 adalah orthogonal. Lakukanlah prosedur itu untuk orbital $2s$ dan $1s$ dari jenis Slater.

Apendiks 1 Beberapa Konstanta

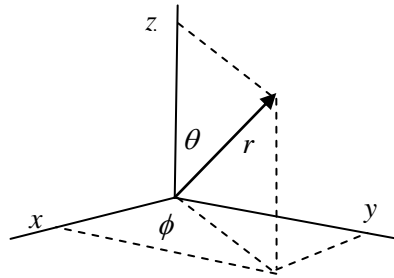
| | | |
|----------------------------|--------------------|---|
| Konstanta gravitasi | G | $6,6726 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{kg}^2$ |
| Konstanta gas universal | R | $N_A k_B = 8,314 \text{ J/mole-K}$ |
| Konstanta Boltzmann | k_B | $1,38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ |
| Konstanta Stefan-Boltzmann | σ | $5,6703 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ |
| Konstanta Faraday | F | 96,485 C/mole |
| Konstanta Coulomb | $1/4\pi\epsilon_0$ | $8,988 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$ |
| Konstanta Planck | h | $6,626076 \times 10^{-34} \text{ Js}$ |
| | \hbar | $1,054557 \times 10^{-34} \text{ Js}$ |
| Konstanta Rydberg | R | $1,09737 \times 10^7 /\text{m}$ |
| Konstanta struktur halus | α | 1/137,036 |
| Kecepatan cahaya | c | $2,99792 \times 10^8 \text{ m/s}$ |
| Angstrom | \AA | $10^{-10} \text{ m} = 10^{-4} \mu\text{m} = 0,1 \text{ nm}$ |
| Muatan elementer | e | $1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Permittivitas ruang hampa | ϵ_0 | $8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$ |
| Bilangan Avogadro | N_A | $6,022 \times 10^{23}/\text{mole}$ |
| Satuan massa atom | u | $1,661 \times 10^{-27} \text{ kg} = 931,5 \text{ MeV}/c^2$ |
| Massa diam elektron | m_e | $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0,511 \text{ MeV}/c^2$ |
| Massa diam proton | m_p | $1,673 \times 10^{-27} \text{ kg} = 938,28 \text{ MeV}/c^2$ |
| Massa diam neutron | m_n | $1,675 \times 10^{-27} \text{ kg} = 939,57 \text{ MeV}/c^2$ |
| Massa diam alfa | m_α | $6,6448 \times 10^{-27} \text{ kg} = 3727,41 \text{ MeV}/c^2$ |
| Jari-jari Bohr | a_0 | $5,29177 \times 10^{-11} \text{ m}$ |
| Harga-g elektron | g_e | 2,002319 |
| Harga-g proton | g_N | 5,585695 |
| Magneton Bohr | β_e | $9,2741 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ |
| Magneton inti | β_N | $5,0508 \times 10^{-27} \text{ J/T}$ |
| Energi atom Hidrogen | E_n | $-13,6057 \text{ eV}/n^2, n=1, 2, \dots$ |
| Elektron volt | eV | $1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ |

Apendiks 2 Beberapa Integral

1. $\int x \sin bx \, dx = \frac{1}{b^2} \sin bx - \frac{x}{b} \cos bx$
2. $\int \sin^2 bx \, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b} \sin(2bx)$
3. $\int x \sin^2 bx \, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4b} \sin(2bx) - \frac{1}{8b^2} \cos(2bx)$
4. $\int x^2 \sin^2 bx \, dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x}{4b} - \frac{1}{8b^3} \right) \sin(2bx) - \frac{x}{4b^2} \cos(2bx)$
5. $\int x e^{bx} \, dx = \frac{1}{b^2} e^{bx} (bx - 1)$
6. $\int x^2 e^{bx} \, dx = e^{bx} \left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3} \right)$
7. $\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} \, dx = \frac{n!}{q^{n+1}}; n = 0, 1, 2, \dots; q > 0$
8. $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} \, dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2}$
9. $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} \, dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}; n = 1, 2, 3, \dots$
10. $\int_t^{\infty} x^n e^{-ax} \, dx = \frac{n!}{a^{n+1}} e^{-at} \left(1 + at + \frac{a^2 t^2}{2!} + \dots + \frac{a^n t^n}{n!} \right); n = 0, 1, 2, \dots$

Apendiks 3

Transformasi koordinat Cartesian ke koordinat bola



$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (\text{A3.1})$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (\text{A3.2})$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A3.3})$$

$$\text{tg } \phi = \frac{y}{x} \quad (\text{A3.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} = \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial \phi}; \quad \alpha = x, y, z \quad (\text{A3.5})$$

Dari persamaan (A3.2) dan (A3.1) diperoleh:

$$2r \frac{\partial r}{\partial x} = 2x = 2r \sin \theta \cos \phi$$

sehingga

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A3.6a})$$

Dengan cara yang sama diperoleh pula

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{A3.6b})$$

Dari persamaan (A3.3) diperoleh

$$-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{xz}{r^3} = -\frac{r \sin \theta \cos \phi \times r \cos \theta}{r^3}$$

sehingga

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \quad (\text{A3.7a})$$

dengan cara yang sama diperoleh pula

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sin \theta}{r} \end{aligned} \quad (\text{A3.7b})$$

Dari persamaan (A3.4) dan (A3.1)

$$\frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} = -\frac{r \sin \theta \sin \phi}{r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi}$$

sehingga

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \cos \theta} \quad (\text{A3.8a})$$

Dengan cara yang sama diperoleh pula

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A3.8b})$$

Substitusi persamaan (A3.6)-(A3.8) ke persamaan (A3.5) menghasilkan:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \cos \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A3.9a})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A3.9b})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (\text{A3.9c})$$

Dari semua persamaan (A3.9) operator Laplace dapat diturunkan, hasilnya

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &\quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (\text{A3.10})$$

Apendiks 4 Transformasi koordinat Cartesian ke koordinat silinder

Koordinat silinder didefinisikan seperti

$$x = \rho \cos \phi, \quad y = \rho \sin \phi, \quad z = z \quad (\text{A4.1})$$

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x} \quad (\text{A4.2})$$

$$\rho^2 = x^2 + y^2 \quad (\text{A4.3})$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial \rho} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial \phi}; \quad \alpha = x, y \quad (\text{A4.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \phi \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\sin \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A4.5})$$

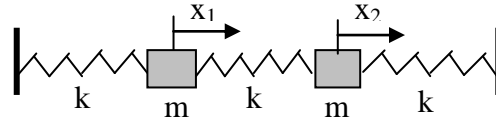
$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \phi \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\cos \phi}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A4.6})$$

Dari persamaan (A4.5) dan (A4.6) operator Laplace dapat diturunkan, hasilnya

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{A4.7})$$

Apendiks 5 Osilator Terkopel

Dua osilator yang terkopel seperti di bawah ini. Kedua osilator bergerak sepanjang sumbu-x tanpa gesekan, Sifat-sifatnya akan dikemukakan secara klasik..



Energi potensial sistem adalah

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} kx_1^2 + \frac{1}{2} kx_2^2 + \frac{1}{2} k(x_1 - x_2)^2 \\ &= \frac{1}{2} k(2x_1^2 + 2x_2^2 - 2kx_1x_2) \end{aligned} \quad (\text{A5.1a})$$

Karena gaya konservatif $F_i = -\partial V / \partial x_i$, maka persamaan gerak masing-masing massa adalah

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= -\frac{\partial V}{\partial x_1} \rightarrow m\ddot{x}_1 = 2kx_1 - kx_2 \\ m\ddot{x}_2 &= -\frac{\partial V}{\partial x_2} \rightarrow m\ddot{x}_2 = 2kx_2 - kx_1 \end{aligned} \quad (\text{A5.1b})$$

Suku yang mengandung perkalian silang pada persamaan (A5.1a) menimbulkan kesulitan dalam penyelesaian persamaan gerak (A5.1b). Untuk mengatasi masalah itu harus dilakukan transformasi koordinat. Sebelumnya persamaan (A5.1a) diubah ke bentuk perkalian matriks sebagai berikut

$$V = \frac{1}{2} k \begin{pmatrix} x_1 & x_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A5.2a})$$

atau

$$V = \frac{1}{2} k \hat{x}^T \hat{M} \hat{x} \quad (\text{A5.2b})$$

di mana \hat{x}^T adalah matriks baris dan \hat{x} matriks kolom, dan \hat{M} adalah

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{A5.3})$$

Misalkanlah \hat{x} bertransformasi ke koordinat baru \hat{Q} seperti

$$\hat{x} = \hat{C} \hat{Q}; \quad \hat{x}^T = \hat{Q}^T \hat{C}^{-1} \quad (\text{A5.4})$$

maka potensial pada persamaan (A5.2b) dapat dinyatakan sebagai

$$V = \frac{1}{2}k\hat{Q}^T\hat{C}^{-1}\hat{M}\hat{C}\hat{Q} \quad (\text{A5.5})$$

Perkalian matriks $\hat{C}^{-1}\hat{M}\hat{C}$ menghasilkan matriks diagonal

$$\hat{C}^{-1}\hat{M}\hat{C} = \hat{D} \quad (\text{A5.6})$$

Di lain pihak diagonalisasi sendiri dapat dilakukan melalui determinan $|\hat{M} - \lambda\hat{I}| = 0$, dalam hal ini

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda & -1 \\ -1 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \lambda_1 = 1, \lambda_2 = 3$$

sehingga diperoleh

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix} \quad (\text{A5.7})$$

Dengan matriks diagonal itu, maka persamaan (A5.5) menjadi

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2}k\hat{Q}^T\hat{D}\hat{Q} \\ &= \frac{1}{2}k(Q_1 \ Q_2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}k(Q_1^2 + Q_2^2) \end{aligned} \quad (\text{A5.8})$$

Jadi, suku perkalian telah hilang, dan masalah menjadi mudah diselesaikan.

Karena matriks \hat{M} dalam persamaan (A5.3) simetris, maka matriks transformasi \hat{C} dapat dinyatakan sebagai matriks rotasi, yakni

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Dengan persamaan (A5.6): $\hat{C}^{-1}\hat{M}\hat{C} = \hat{D}$ atau $\hat{M}\hat{C} = \hat{C}\hat{D}$, maka

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Dari persamaan ini diperoleh $\tan \theta = 1$, sehingga matriks \hat{C} adalah

$$\hat{C} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A5.9})$$

Jadi, dengan substitusi (A5.9) ke (A5.4) diperoleh hubungan antara koordinat asli dan koordinat baru,

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_1 - Q_2); \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_1 + Q_2) \quad (\text{A5.10})$$

Selanjutnya, substitusi persamaan (A5.10) ini ke persamaan gerak (A5.1b) menghasilkan persamaan gerak dalam koordinat baru,

$$m\ddot{Q}_1 = kQ_1; \quad m\ddot{Q}_2 = 3kQ_2 \quad (\text{A5.11})$$

yang solusi-solusinya adalah

$$\begin{aligned} Q_1 &= A_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1); & \omega_1 &= \sqrt{\frac{k}{m}} \\ Q_2 &= A_2 \sin(\omega_2 t + \varphi_2); & \omega_2 &= \sqrt{\frac{3k}{m}} \end{aligned} \quad (\text{A5.12})$$

Akhirnya, dengan persamaan (A5.10) diperoleh solusi dalam koordinat asli,

$$\begin{aligned} x_1 &= B_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1) - B_2 \sin(\omega_2 t + \varphi_2) \\ x_2 &= B_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1) + B_2 \sin(\omega_2 t + \varphi_2) \end{aligned} \quad (\text{A5.13})$$

Dari uraian di atas, jelaslah bahwa untuk kasus osilator terkopel solusi bisa diperoleh hanya dengan menggunakan koordinat Q, Koordinat ini disebut koordinat normal, dan frekuensi-frekuensi osilasi disebut frekuensi-frekuensi normal atau modus.

Apendiks 6
Konfigurasi elektron dari beberapa atom dalam keadaan dasar.

| Z | Atom | Konfigurasi | E. Ionisasi (eV) | Simbol | Z | Atom | Konfigurasi | E. Ionisasi (eV) | Simbol |
|----|------|---|------------------|-------------------------------|----|------|--|------------------|--------------------------------|
| 1 | H | 1s | 13,60 | ² S _{1/2} | 42 | Mo | Kr+4d ⁴ 5s ² | 7,10 | ⁷ S ₃ |
| 2 | He | 1s ² | 24,28 | ¹ S ₀ | 43 | Tc | Kr+4d ⁵ 5s ² | 7,29 | ⁶ S _{5/2} |
| 3 | Li | He+2s | 5,39 | ² S _{1/2} | 44 | Ru | Kr+4d ⁷ 5s | 7,37 | ⁵ F ₅ |
| 4 | Be | He+2s ² | 9,32 | ¹ S ₀ | 45 | Rh | Kr+4d ⁸ 5s | 7,46 | ⁴ F _{9/2} |
| 5 | B | He+2s ² 2p | 8,30 | ² P _{1/2} | 46 | Pd | Kr+4d ¹⁰ | 8,33 | ¹ S ₀ |
| 6 | C | He+2s ² 2p ² | 11,26 | ³ P ₀ | 47 | Ag | Kr+4d ¹⁰ 5s | 7,57 | ² S _{1/2} |
| 7 | N | He+2s ² 2p ³ | 14,55 | ⁴ S _{3/2} | 48 | Cd | Kr+4d ¹⁰ 5s ² | 8,99 | ¹ S ₀ |
| 8 | O | He+2s ² 2p ⁴ | 13,61 | ³ P ₂ | 49 | In | Kr+4d ¹⁰ 5s ² 5p | 5,79 | ² P _{1/2} |
| 9 | F | He+2s ² 2p ⁵ | 17,42 | ² P _{3/2} | 50 | Sn | Kr+4d ¹⁰ 5s ² 5p ² | 7,34 | ³ P ₀ |
| 10 | Ne | He+2s ² 2p ⁶ | 21,56 | ¹ S ₀ | 51 | Sb | Kr+4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ | 8,64 | ⁶ D _{1/2} |
| 11 | Na | Ne+3s | 5,14 | ² S _{1/2} | 52 | Te | Kr+4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ | 9,01 | ³ P ₂ |
| 12 | Mg | Ne+3s ² | 7,64 | ¹ S ₀ | 53 | I | Kr+4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ | 10,45 | ² P _{3/2} |
| 13 | Al | Ne+3s ² 3p | 5,98 | ² P _{1/2} | 54 | Xe | Kr+4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ | 12,13 | ¹ S ₀ |
| 14 | Si | Ne+3s ² 3p ² | 8,15 | ³ P ₀ | 55 | Ca | Xe+6s | 3,89 | ² S _{1/2} |
| 15 | P | Ne+3s ² 3p ³ | 10,48 | ⁴ S _{3/2} | 56 | Ba | Xe+6s ² | 5,21 | ¹ S ₀ |
| 16 | S | Ne+3s ² 3p ⁴ | 10,36 | ³ P ₂ | 57 | La | Xe+5d 6s ² | 5,61 | ² D _{3/2} |
| 17 | Cl | Ne+3s ² 3p ⁵ | 13,01 | ² P _{3/2} | 58 | Ce | Xe+4f 5d 6s ² | 6,54 | ¹ G ₄ |
| 18 | Ar | Ne+3s ² 3p ⁶ | 15,76 | ¹ S ₀ | 59 | Pr | Xe+4f ³ 6s ² | 5,48 | ⁴ I _{9/2} |
| 19 | K | Ar+4s | 4,34 | ² S _{1/2} | 60 | Nd | Xe+4f ⁴ 6s ² | 5,51 | ⁵ I ₄ |
| 20 | Ca | Ar+4s ² | 6,11 | ¹ S ₀ | 61 | Pm | Xe+4f ⁵ 6s ² | 5,60 | ⁶ H _{5/2} |
| 21 | Sc | Ar+3d 4s ² | 6,54 | ² D _{3/2} | 62 | Fm | Xe+4f ⁶ 6s ² | 5,67 | ⁷ F ₀ |
| 22 | Ti | Ar+3d ² 4s ² | 6,83 | ³ F ₂ | 63 | Eu | Xe+4f ⁷ 6s ² | 6,16 | ⁸ S _{1/2} |
| 23 | V | Ar+3d ³ 4s ² | 6,74 | ⁴ F _{3/2} | 64 | Gd | Xe+4f ⁷ 5d 6s ² | 6,74 | ⁹ D ₂ |
| 24 | Cr | Ar+3d ⁵ 4s | 6,76 | ⁷ S ₃ | 65 | Tb | Xe+4f ⁹ 6s ² | 6,82 | ⁶ H _{15/2} |
| 25 | Mn | Ar+3d ⁵ 4s ² | 7,43 | ⁶ S _{5/2} | 66 | Dy | Xe+4f ¹⁰ 6s ² | | ⁵ I ₈ |
| 26 | Fe | Ar+3d ⁶ 4s ² | 7,87 | ⁵ D ₄ | 67 | Ho | Xe+4f ¹¹ 6s ² | | ⁴ I _{15/2} |
| 27 | Co | Ar+3d ⁷ 4s ² | 7,86 | ⁴ F _{9/2} | 68 | Er | Xe+4f ¹² 6s ² | | ³ H ₆ |
| 28 | Ni | Ar+3d ⁸ 4s ² | 7,63 | ³ F ₄ | 69 | Tm | Xe+4f ¹³ 6s ² | | ² F _{7/2} |
| 29 | Cu | Ar+3d ¹⁰ 4s | 7,72 | ² S _{1/2} | 70 | Yb | Xe+4f ¹⁴ 6s ² | 6,22 | ¹ S ₀ |
| 30 | Zn | Ar+3d ¹⁰ 4s ² | 9,39 | ¹ S ₀ | 71 | Lu | Xe+4f ¹⁴ 5d 6s ² | 6,15 | ² D _{3/2} |
| 31 | Ga | Ar+3d ¹⁰ 4s ² 4p | 6,00 | ² P _{1/2} | 72 | Hf | Xe+4f ¹⁴ 5d ² 6s ² | 7,00 | ³ F ₂ |
| 32 | Ge | Ar+3d ¹⁰ 4s ² 4p ² | 7,88 | ³ P ₀ | 73 | Ta | Xe+4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² | 7,88 | ⁴ F _{3/2} |
| 33 | As | Ar+3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ | 9,81 | ⁴ S _{3/2} | 74 | W | Xe+4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² | 7,98 | ⁶ D ₀ |
| 34 | Se | Ar+3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ | 9,75 | ³ P ₂ | 75 | Re | Xe+4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² | 7,87 | ⁶ S ₀ |
| 35 | Br | Ar+3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ | 11,84 | ² P _{3/2} | 76 | Os | Xe+4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² | 8,70 | ⁵ D ₄ |
| 36 | Kr | Ar+3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ | 14,00 | ¹ S ₀ | 77 | Ir | Xe+4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² | 9,20 | ⁴ F _{9/2} |
| 37 | Rb | Kr+5s | 4,18 | ² S _{1/2} | 78 | Pt | Xe+4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² | 8,88 | ³ D ₃ |
| 38 | Sr | Kr+5s ² | 5,69 | ¹ S ₀ | 79 | Au | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s | 9,22 | ² S _{1/2} |
| 39 | Y | Kr+4d5s ² | 6,38 | ² D _{3/2} | 80 | Hg | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² | 10,43 | ¹ S ₀ |
| 40 | Zr | Kr+4d ² 5s ² | 6,84 | ³ F ₂ | 81 | Tl | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p | 6,11 | ³ P _{1/2} |
| 41 | Nb | Kr+4d ⁴ 5s | 6,88 | ⁶ D _{1/2} | 82 | Pb | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² | 7,42 | ³ P ₀ |

| | | | | | | | | | |
|----|----|---|-------|-------------------------------|----|----|---------------------------------------|------|--------------------------------|
| 83 | Bi | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ | 7,29 | ⁴ F _{3/2} | 88 | Ra | Rn+7s ² | 5,23 | ¹ S ₀ |
| 84 | Po | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ | 8,43 | ³ P ₂ | 89 | Ac | Rn+6d 7s ² | 6,90 | ² D _{3/2} |
| 85 | At | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ | | ² P _{3/2} | 90 | Th | Rn+6d ² 7s ² | | ³ F ₂ |
| 86 | Rn | Xe+4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ | 10,75 | ¹ S ₀ | 91 | Pa | Rn+5f ² 6d 7s ² | | ⁴ K _{11/2} |
| 87 | Fr | Rn+7s | | ? | 92 | U | Rn+5f ³ 6d 7s ² | 4,00 | ⁵ L ₆ |

INDEKS

- anti partikel, 107
- aproksimasi WKB, 128
- atom
 - hidrogen, 7, 80
- atom helium, 147
- Aufbau, 182
- benda-hitam, 1, 2, 12
- bilangan kuantum
 - magnetik orbital, 74
 - orbital, 73
 - spin, 96
 - sudut total, 95
 - utama, 85
- Born-Oppenheimer, 80
- degenerasi, 24, 62, 86
 - tingkat, 63
- determinan sekuler, 29, 122
- determinan Slater, 170
- diagonalisasi matriks., 28
- diamagnet, 185
- efek terobosan, 36, 37
- efek
 - foto listrik, 3
 - Hall, 65
 - perisai, 140
 - Stark, 117
 - Zeeman, 92
- Ehrenfest
 - teorema, 26
- eigen
 - fungsi, 20
- eksponen orbital, 171
- ESR, 138
- feromagnet, 185
- fluks kuantum, 63
- fonon, 48
- foton, 3
- frekuensi siklotron
 - elektron, 60
- fungsi
 - delta Dirac*, 22
 - gelombang elektron, 85
 - gelombang partikel, 130
 - keadaan, 20
 - spin, 94
 - yang dinormalisasi, 18
- fungsi basis, 169
- fungsi eigen, 15
- gap energi, 128
- gauge
 - Landau, 60
 - simetrik, 60
- gaya
 - Lorentz, 59
- gelombang
 - partikel, 5
- George Gamow, 131
- giromagnetik, 140
- Hamiltonian, 20
 - dipol-medan listrik, 55
 - elektron dalam medan magnet, 61
- Hamiltonian elektron-tunggal., 170
- Hamiltonian total, 168
- harga rata-rata, 20
- harmonik bola, 74
- Heaviside, 22
- Heisenberg, 27, 143, 146
- Hund, 186
- hyperfine interaction*, 126
- indeks bias, 143
- integral overlap, 27
- interaksi spin-orbit, 97
- keadaan stasioner, 17
- kekuatan osilator, 145
- koefisien
 - pantulan, 36
 - transmisi, 36
- kombinasi linier, 18, 21, 135
 - koefisien, 121
- komponen transisi, 90
- komutator, 25
 - momentum sudut, 70
- konstanta gerak, 27, 103
- konstanta kopling, 124
- konstanta Rydberg, 184
- koordinat spin, 98
- Kronecker delta, 23
- Lagrangian elektron, 60
- laser, 188
- laser He-Ne, 189

magneton
 Bohr, 91, 140
 Matriks operator spin, 99
 momen dipol
 listrik, 55
 magnet, 140
 terinduksi, 137
 transisi, 143
 momen magnet, 97
 momen transisi, 89
 momentum
 linier, 21
 sudut, 69
 Mosley, 190
 nilai eigen, 20
 NMR, 138
 operator
 bilangan, 47, 48, 62
 Hermitian, 21, 70
 kreasi dan anihilasi, 48
 Laplace, 20, 64
 momentum linier, 22
 momentum sudut, 69
 momentum sudut spin, 94
 tangga, 78
 orbital
 atom, 75
 atom hidrogen, 86
 atom s, p, d, 75
 orbital jenis Slater (*Slater-type orbital*,
 STO), 171
 ortogonalisasi Schmidt, 24
 ortonormal, 29
 osilator
 harmonis, 44, 62
 tidak harmonis, 48
 paramagnet, 185
 paritas, 55
 partikel- α , 37
 pembalikan populasi, 188
 persamaan
 diferensial Hermit, 46
 Dirac, 102
 Dirac untuk elektron dalam medan
 magnet, 105
 Hamiltonian-Dirac, 103
 Klein-Gordon, 100
 Laguerre terasosiasi, 82
 Legendre terasosiasi, 73
 Schrodinger, 64
 Schrodinger dalam koord. bola, 81
 sekuler, 28, 122
 persamaan nilai eigen, 15
 persamaan Schrödinger, 15
 persamaan Schrödinger yang bergantung
 waktu, 16
 polarizabilitas atomik, 145
 polinom
 Hermit, 46
 Legendre terasosiasi, 73
 positron, 108
 potensial
 efektif, 81
 fungsi delta, 52
 penghalang, 35
 periodik, 126
 skalar, 141
 sumur tak hingga, 37
 tangga, 33
 vektor, 141
 probabilitas transisi, 55, 89, 137
 proses *pumping*, 189
 rapat peluang, 18
 reflektans, 34
 Russel-Saunders, 185
 self-consistent field (SCF), 173
 semikonduktor intrinsik, 128
 sinar-X, 187
 spin
 elektron, 94
 inti, 124
 spin Pauli, 99
 spin-orbital elektron, 168
 struktur halus, 89
 syarat transisi, 90, 96
 teori gangguan
 bebas waktu, 110
 bergantung waktu, 110
 teori relativitas, 88
 tranmittansi, 130
 Transformasi Fourier, 51
 transisi

absorpsi, 137
elektron, 55
stimulat, 138
umur inti, 132

vektor
eigen, 104
potensial, 60



Rustam E. Siregar adalah Guru Besar Emeritus di Departemen Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran Bandung. Dia dilahirkan di Hutagodang Kabupaten Labuhan Batu Sumatera Utara pada 3 Januari 1943. Lulus Sarjana pada 1970 dari Jurusan Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran Bandung, lulus Magistert Sains pada tahun 1983 dan Doktor pada tahun 1993 dari Pascasarjana Fisika Institut Teknologi Bandung.

Sejak tahun 1985 hingga sekarang dia mengampu mata kuliah Fisika Kuantum dan Mekanika Kuantum Molekul di program studi S1 Fisika Universitas Padjadjaran. Pada tahun 2002-2015 dia mengampu mata kuliah Kimia Kuantum di program studi S2 dan S3 Pascasarjana Kimia Universitas Padjadjaran. Selain itu, dia juga aktif dalam penelitian material optik dan fotonik.