Catatan Mekanika Kuantum 1

Atom Seperti Hidrogen

Acuan utama Gasiorowicz, *Quantum Physics* Ed. 3, Bab 8, Subbab 2 – 3

Berbekal yang telah kita pelajari, kini kita hitung sistem yang lebih riil, yaitu atom dengan hanya 1 elektron atau biasa disebut atom seperti hidrogen. Ini merupakan sistem yang terdiri atas 2 benda, yaitu inti atom dan elektron. Dalam kerangka pusat massa (ingat kembali, misalkan, kuliah Mekanika Klasik mengenai gaya sentral), sistem 2 benda ini dapat diselesaikan sebagai satu benda, dengan massa sebesar massa tereduksi μ:

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}\,, \ (m_e = \text{massa elektron}\,,\ M = \text{massa inti})\,. \tag{1}$$

Inti atom bermuatan Ze berinteraksi Coulomb dengan elektron bermuatan $-e$, dengan (energi) potensial:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\,, \ (r = \text{jarak antar inti atom dan elektron})\,. \tag{2}$$

Ini merupakan kasus potensial sentral, dengan demikian, kita cukup selesaikan persamaan radial untuk mencari fungsi radial $R_{El}(r)$ sebagai berikut:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)R_{El}(r) + \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]R_{El}(r) = E R_{El}(r)\,. \tag{3}$$

Fungsi gelombang atom seperti hidrogen diperoleh sebagai $\psi(\mathbf{r})$:

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta,\phi)\,, \tag{4}$$

dengan $Y_{lm}(\theta,\phi)$ fungsi harmonik bola (*spherical harmonic function*), yang sudah dikenal. Energi atom seperti hidrogen negatif, $E = -|E|$, dengan demikian, persamaan yang harus diselesaikan adalah:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{2\mu|E|}{\hbar^2} + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{El}(r) = 0\,. \tag{5}$$

- Agar lebih sederhana, persamaan (5) dituliskan dalam variabel dan konstanta tak berdimensi sebagai berikut:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R_{El}(\rho) = 0\,, \tag{6}$$

  dengan

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}}\,r\,,\ \lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} = Z\alpha\sqrt{\frac{\mu c^2}{2|E|}}\,,\ \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\,, \tag{7}$$

  c cepat rambat cahaya di vakum (ruang hampa), dan α konstanta struktur halus (*fine-structure constant*), yang nilainya $\approx 1/137$.

- Untuk $\rho \to \infty$, persamaan (6) menjadi:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4}\right) R_{El}(\rho) = 0\,, \tag{8}$$

dengan:

$$R_{El}(\rho) \approx e^{-\rho/2}\,. \tag{9}$$

Secara umum, untuk sembarang nilai ρ, fungsi radial menjadi:

$$R_{El}(\rho) = e^{-\rho/2} G(\rho)\,, \tag{10}$$

dengan $G(\rho)$ suatu fungsi yang masih harus dicari.

- Dengan memasukkan fungsi radial di persamaan (10) ke persamaan (6), diperoleh:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \left(1 - \frac{2}{\rho}\right)\frac{d}{d\rho} + \frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] G(\rho) = 0\,. \tag{11}$$

Untuk $\rho \to 0$, persamaan (11) menjadi:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] G(\rho) = 0\,, \tag{12}$$

dengan:

$$G(\rho) \approx \rho^l\,. \tag{13}$$

Secara umum, untuk sembarang nilai ρ, fungsi $G(\rho)$ menjadi:

$$G(\rho) = \rho^l H(\rho)\,, \tag{14}$$

dengan $H(\rho)$ suatu fungsi yang masih harus dicari.

- Dengan memasukkan fungsi $G(\rho)$ di persamaan (14) ke persamaan (11), diperoleh:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right)\frac{d}{d\rho} + \frac{\lambda - l - 1}{\rho}\right] H(\rho) = 0\,. \tag{15}$$

Fungsi $H(\rho)$ dicari dengan menggunakan solusi deret:

$$H(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k\,. \tag{16}$$

Masukkan $H(\rho)$ di persamaan (16) ke persamaan (15), diperoleh:

$$\begin{aligned}
&\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k \rho^{k-2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right)\sum_{k=0}^{\infty} k a_k \rho^{k-1} + (\lambda - l - 1)\sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^{k-1} = 0 \\
\to &\sum_{k=0}^{\infty} k(k+2l+1) a_k \rho^{k-2} + (\lambda - l - 1 - k)\sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^{k-1} = 0 \\
\to &\sum_{s=0}^{\infty} (s+1)(s+2l+2) a_{s+1} \rho^{s-1} + (\lambda - l - 1 - k)\sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^{k-1} = 0\,,\ (k-1=s)
\end{aligned}$$

$$\rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+1)(k+2l+2)a_{k+1} + (\lambda - l - 1 - k)a_k\right] \rho^{k-1} = 0\,, \tag{17}$$

sehingga didapatkan relasi rekursi:

$$a_{k+1} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)} a_k\,. \tag{18}$$

Untuk nilai k sangat besar:

$$a_{k+1} \approx \frac{1}{k} a_k \approx \frac{1}{k(k-1)} a_{k-1} \approx \frac{1}{k(k-1)(k-2)} a_{k-2} \approx ... \approx \frac{1}{k!} a_1\,, \tag{19}$$

yang mengingatkan pada koefisien ekspansi Taylor untuk fungsi eksponensial, sehingga:

$$H(\rho) \approx \sum_{k \neq sangat\ besar} a_k \rho^k + e^{\rho}\,. \tag{20}$$

Deret di persamaan (16) tidak boleh tak berhingga, melainkan harus berhenti di suatu suku tertentu $k = n_r < \infty$, agar tidak ada suku eksponensial yang mengakibatkan $H(\rho) \rightarrow \infty$ ketika $\rho \rightarrow \infty$. Dengan demikian, sesuai relasi rekursi (18):

$$n_r + l + 1 - \lambda = 0 \rightarrow \lambda = n_r + l + 1 = n\,,\ (n = \text{bilangan kuantum utama})\,. \tag{21}$$

Mengingat $n_r \geqslant 0$, ini berarti:

1. $n \geqslant l + 1$
2. n bilangan bulat dan $n > 0$, karena $l \geqslant 0$
3. Sesuai definisi λ di persamaan (7), diperoleh energi atom seperti hidrogen:

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\,. \tag{22}$$

4. Dengan $\lambda = n =$ bilangan bulat, persamaan (15) menjadi:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right)\frac{d}{d\rho} + \frac{n-l-1}{\rho}\right] H(\rho) = 0\,, \tag{23}$$

sebuah persamaan yang telah dikenal dengan solusi polinomial Laguerre terasosiasi:

$$H(\rho) = L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho)\,. \tag{24}$$

Dengan demikian, fungsi radial atom seperti hidrogen diperoleh sebagai:

$$R_{nl}(\rho) = \rho^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho) e^{-\rho/2}\,. \tag{25}$$

Menurut bilangan kuantum utama n di persamaan (21), untuk tiap nilai n dimunginkan ada n kombinasi nilai n_r dan l:

$$n = n_r + l + 1 \rightarrow \begin{cases} n_r = 0 & ,\ l = n-1 \\ n_r = 1 & ,\ l = n-2 \\ ... & \\ n_r = n-2 & ,\ l = 1 \\ n_r = n-1 & ,\ l = 0 \end{cases} \tag{26}$$

Ini menunjukkan ada degenerasi, yaitu ada n keadaan dengan nilai energi E_n, namun nilai l berbeda ($0 \leqslant l \leqslant n-1$). Bahkan, jumlah keadaan dengan energi E_n lebih dari n, mengingat untuk tiap nilai l ada $(2l+1)$ keadaan berbeda dengan nilai m berlainan ($-l \leqslant m \leqslant l$). Total jumlah keadaan dengan nilai energi E_n adalah:

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 1+3+5+...+(2n-1) = n^2. \tag{27}$$

Keadaan dasar (*ground state*, $n = 1$) tidak terdegenerasi. Apabila kita perhitungkan juga spin elektron, maka jumlah keadaan dengan energi sama menjadi $2n^2$ dan keadaan dasar juga terdegenerasi.

Degenerasi seperti tersebut di atas merupakan sifat sistem dengan interaksi $\sim 1/r$. Apabila potensial diubah sedikit saja menjadi tidak murni $\sim 1/r$, degenerasi tersebut tidak ada. Misalkan, potensial diubah menjadi:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{g^2}{r^2}\,, \tag{28}$$

dengan g suatu konstanta. Persamaan radial menjadi:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)R_{El}(r) + \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l^*(l^*+1)}{2\mu r^2}\right]R_{El}(r) = ER_{El}(r)\,, \tag{29}$$

dengan:

$$l^*(l^*+1) = l(l+1) + g^2 \rightarrow l^* = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + g^2}\,. \tag{30}$$

Dengan demikian, bilangan kuantum utama n menjadi:

$$n = n_r + l^* + 1 = n_r + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + g^2} \tag{31}$$

dan diperoleh energi (untuk energi negatif):

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{\left(n_r + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + g^2}\right)^2}\,. \tag{32}$$

Jika sebelumnya kombinasi n_r dan l di persamaan (26) memberikan energi yang sama, kini tidak lagi demikian.

Beberapa catatan mengenai fungsi radial $R_{nl}(r)$ atom seperti hidrogen:

- Untuk nilai r kecil (atau ρ kecil), fungsi radial $R_{nl}(r) \approx r^l$ (lihat persamaan (13)). Dengan demikian, fungsi gelombang bernilai kecil, yang berarti probabilitas mendapatkan atom dengan radius sangat kecil juga kecil atau probabilitas mendapatkan elektron berada sangat dekat dengan inti kecil. Ini merupakan akibat adanya potensial penghalang sentrifugal (suku $l(l+1)$), yang mencegah elektron jatuh ke inti.

- Fungsi $H(r)$ merupakan polinomial orde $n - l - 1$, dengan demikian memiliki $n - l - 1$ titik nol. Mengingat fungsi radial bernilai nol di dua titik ekstrim $r = 0$ dan $r = \infty$, total ada $n - l - 1 + 2 = n - l + 1$ titik nol pada $R_{nl}(r)$. Rapat peluang (*probability density*) $P_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$, dengan demikian, memiliki $n - l + 1 - 1 = n - l$ gunung atau puncak. Untuk $l = l_{max} = n - 1$, $P_{n,n-1}(r)$ memiliki $n - (n - 1) = 1$ gunung atau puncak. Posisi puncak, misalkan r_0, dapat dicari, sebagaimana mencari posisi titik maksimum:

$$\frac{d}{dr} P_{n,n-1}(r)\bigg|_{r=r_0} = 0\,. \tag{33}$$

Diperoleh:

$$r_0 = \frac{n^2 a_0}{Z}\,, \tag{34}$$

dengan a_0 adalah radius Bohr untuk orbit berbentuk lingkaran (ingat model atom Bohr).