



## Penentuan Tingkat-Tingkat Energi Vibrasi Molekul Hidrogen Pada Keadaan Elektronik Dasar Menggunakan Potensial Morse

Redi Kristian Pingak\*, Albert Zicko Johannes

*Program Studi Fisika, Universitas Nusa Cendana, Jl. Adi Sucipto, Kelapa Lima, Kota Kupang 85228, Indonesia*

Penulis Penanggungjawab. E-mail: [rpingak@staf.undana.ac.id](mailto:rpingak@staf.undana.ac.id) (Redi Kristian Pingak)

Telp: +62-82-147618836

### ABSTRAK

Pendekatan Born-Oppenheimer diterapkan untuk menghitung tingkat energi vibrasi keadaan dasar molekul hidrogen. Persamaan Schrodinger untuk inti atom diselesaikan dengan menggunakan metode semi-klasik, di mana inti atom diasumsikan bergerak secara klasik dalam sumur potensial dan energi vibrasi ditentukan dengan menerapkan aturan kuantisasi kuantum. Potensial yang digunakan pada penelitian adalah potensial Morse. Dalam penelitian ini, tingkat energi vibrasi dihitung dengan metode numerik, yaitu metode integrasi Simpson dan metode regula falsi. 15 Tingkat energi vibrasi dari molekul H<sub>2</sub> diperoleh dan dibandingkan dengan data hasil eksperimen. Perbandingan ini mengindikasikan pendekatan yang digunakan pada penelitian ini memberikan hasil yang sangat akurat pada tingkat energi vibrasi yang relatif rendah ( $0 \leq n \leq 4$ ), dengan kesalahan kurang dari 0,7%, dan untuk  $5 \leq n \leq 8$  dengan kesalahan maksimum 7,3%. Keakuratan menurun ketika tingkat energi vibrasi meningkat. Secara khusus, untuk  $n = 13$  dan  $n = 14$ , kesalahan meningkat secara signifikan, menunjukkan gagalnya pendekatan ini untuk tingkat energi vibrasi yang relatif tinggi, khususnya untuk dua tingkat energi ini.

**Kata Kunci** : Molekul Hidrogen; Potensial Morse; Pendekatan Born-Oppenheimer;

## ABSTRACT

Born-Oppenheimer approximation was applied to calculate vibrational energy levels of ground state of Hydrogen molecule. The Schrodinger equation for the nuclei was solved using a semi-classical method, in which the nuclei are assumed to move classically in a potential well and the vibrational energies are determined by applying the quantum mechanical quantization rules. Potential used in this research was the Morse potential. Here, vibrational energy levels of the molecule were calculated using numerical methods, i.e. Simpson integration method and false position method. 15 Vibrational energy levels of the H<sub>2</sub> molecule were obtained and compared to the corresponding results from experiments. The comparison indicated that the approximation used in this research yielded very accurate results for relatively low vibrational levels ( $0 \leq n \leq 4$ ), with errors being less than 0.7% and for  $5 \leq n \leq 8$  with maximum of 7.3% errors. The accuracy decreased as the vibrational levels increased, as expected. In particular, for  $n=13$  and  $n=14$ , errors significantly increased, indicating the breakdown of the approximation for relatively high vibrational levels, in particular for these two energy levels.

**Keywords** : Hydrogen Molecule; Morse Potential; Born-Oppenheimer Approximation; Simpson Method; False Position Method

### 1. Pendahuluan

Molekul hidrogen adalah salah satu molekul yang paling penting dan menarik dari sudut pandang teoritis. Hal ini karena molekul ini hanya mengandung 2 elektron sehingga persamaan Schrodinger untuk molekul ini dapat diselesaikan secara akurat, bahkan koreksi-koreksi orde tinggi juga dapat dihitung. Selain itu, data eksperimen yang sangat akurat untuk molekul ini juga sudah tersedia. Oleh karena itu, pendekatan-pendekatan teoritis yang dilakukan juga dapat dibandingkan dengan data hasil

pengukuran yang sangat akurat [1]. Hal ini menjadikan molekul hidrogen menjadi salah satu topik penelitian teoritis yang menarik perhatian banyak peneliti.

Salah satu topik penelitian yang telah banyak dilakukan adalah terkait dengan perhitungan tingkat-tingkat energi vibrasi molekul hidrogen untuk keadaan elektronik yang berbeda-beda. Beberapa penelitian terdahulu antara lain dapat ditemukan di [2-11]. Nilai energi vibrasi yang diperoleh dari penelitian-penelitian tersebut sangat akurat karena secara umum, sebelum menyelesaikan persamaan Schrodinger untuk molekul

hidrogen, mereka juga melakukan perhitungan *ab initio* untuk menentukan bentuk potensial interaksi antar atom yang akan digunakan dalam penyelesaian persamaan nilai eigen energi molekul.

Berbeda dengan penelitian-penelitian tersebut, dalam penelitian ini, akan digunakan suatu bentuk potensial klasik yang sederhana dan telah umum diketahui, yakni potensial Morse [12]. Walaupun dengan bentuk yang jauh lebih sederhana dibanding bentuk potensial-potensial interaksi lainnya, penggunaan potensial Morse dalam [13-15] telah terbukti memberikan hasil yang cukup akurat pada pemodelan molekul-molekul diatomik.

Tujuan dari penelitian ini adalah menggunakan potensial Morse dan aproksimasi Born-Oppenheimer dalam suatu pendekatan *semi-klasik* untuk menghitung semua tingkat energi vibrasi moleku hidrogen pada keadaan elektronik dasar. Sebagai tambahan, dalam artikel ini juga akan dilakukan kajian singkat tentang akurasi dari aproksimasi yang digunakan.

## 2. Teori dan Metode

### 2.1. Pendekatan Born-Oppenheimer

Dalam penelitian ini, digunakan pendekatan Born-Oppenheimer, dimana gerakan inti atom dan gerakan elektron dalam molekul dapat ditinjau secara terpisah. Hal ini karena massa elektron jauh lebih kecil dibanding massa inti-inti

atom dalam molekul, yang menyebabkan inti atom bergerak dengan kecepatan yang jauh lebih kecil dibanding kecepatan elektron. Oleh karena itu, inti-inti atom dalam molekul dapat dianggap menempati suatu posisi yang tetap dalam molekul [16].

Dalam pendekatan ini, kedua inti atom dalam molekul diatomik dapat dianggap bergerak dalam sebuah potensial yang hanya bergantung pada jarak pisah antara kedua atom tersebut [17].

### 2.2. Penentuan tingkat energi vibrasi molekul diatomik

Karena massa inti yang relatif besar, gerakan inti dapat disederhanakan lebih lanjut dengan memisahkan gerakan vibrasi dan gerakan rotasi inti atom. Gerakan rotasi dapat didekati dengan model rotasi kuantum *rigid dumbbell*, sementara gerakan vibrasi dapat diwakili oleh persamaan Schrodinger untuk keadaan terikat sebagai berikut

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] \psi_n = E_n \psi_n \quad (1)$$

dimana  $m$  adalah massa tereduksi kedua inti atom,  $E_n$  adalah tingkat-tingkat energi vibrasi molekul. Solusi persamaan ini dapat diperoleh dengan 2 cara: pertama, menyelesaikan Persamaan (1) secara langsung menggunakan aproksimasi kuantum

(pendekatan kuantum) dan kedua, meninjau gerakan inti secara klasik dalam suatu sumur potensial klasik  $V$ , kemudian menerapkan aturan kuantisasi kuantum untuk menentukan tingkat energi vibrasi  $E_n$  (pendekatan semi-klasik) [17].

Dalam pendekatan semiklasik, vibrasi inti dapat ditinjau sebagai suatu osilasi periodik jarak antar inti atom di antara kedua titik balik klasik ( $r_{in}$  dan  $r_{out}$ ). Osilasi ini berlangsung sedemikian hingga energi total molekul konstan.

Dengan memasukkan syarat kuantisasi, aproksimasi untuk tingkatan energi vibrasi molekul dapat diperoleh dengan menyelesaikan persamaan berikut [17]

$$\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{r_{in}}^{r_{out}} [E_n - V(r)]^{1/2} dr = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (2)$$

Dimana  $V(r)$  adalah potensial untuk molekul diatomik sebagai fungsi jarak pisah  $r$ . Untuk efisiensi dalam komputasi, dilakukan penskalaan pada energi  $E_n$  dan jarak  $r$  sebagai berikut

$$\epsilon_n \equiv \frac{E_n}{V_0} \quad (3)$$

dan

$$v(r) \equiv \frac{V(r)}{V_0} \quad (4)$$

dimana  $V_0$  adalah potensial pada titik setimbang dan

$$x \equiv \frac{r}{\delta} \quad (5)$$

dimana  $\delta$  adalah suatu parameter.

Oleh karena itu, Persamaan (2) dapat ditulis

$$f(\epsilon_n) = \gamma \int_{x_{in}}^{x_{out}} [\epsilon_n - v(x)]^{1/2} dx - \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (6)$$

dimana  $\gamma$  adalah besaran tanpa dimensi yang besarnya adalah

$$\gamma = \left(\frac{2mV_0\delta^2}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (7)$$

Energi vibrasi  $E_n$  molekul diatomic dapat ditentukan dengan mencari akar Persamaan (6) untuk suatu potensial  $V(x)$  tertentu.

### 2.3. Potensial Morse

Potensial Morse dapat ditulis [12]

$$V(r) = V_0 \left[ (1 - e^{-(r-r_{min})/\delta})^2 - 1 \right] \quad (8)$$

Dengan melakukan ekspansi Taylor untuk potensial ini di sekitar  $r_{min}$  diperoleh

$$V(r) \cong V(r_{min}) + \frac{V'(r_{min})}{1!} (r - r_{min}) + \frac{V''(r_{min})}{2!} (r - r_{min})^2 + \dots \quad (9)$$

dengan mengevaluasi fungsi Morse pada  $r = r_{min}$ , maka diperoleh

$$V(r_{min}) = -V_0 \quad (10)$$

Karena  $V_0$  adalah konstanta, maka untuk tujuan pada *section* ini dapat diasumsikan  $V(r_{min}) = 0$ . Selanjutnya, dengan mengambil turunan pertama dan turunan kedua potensial  $V(r)$  dan dievaluasi pada  $r = r_{min}$ , diperoleh

$$V'(r_{min}) = 0 \quad (11)$$

dan

$$V''(r_{min}) = \frac{2V_0}{\delta^2} \quad (12)$$

dengan memasukkan Persamaan (10-12) ke Persamaan (9), diperoleh

$$V(r) \cong \frac{V_0}{\delta^2} (r - r_{min})^2 \quad (13)$$

dengan melakukan pendekatan osilator harmonik pada potensial Morse ini maka diperoleh

$$\delta = \sqrt{\frac{2V_0}{k}} \quad (14)$$

dimana  $\delta$  adalah suatu parameter yang bergantung pada potensial  $V_0$  dan konstanta osilator  $k$ .

#### 2.4. Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode numerik untuk menentukan tingkatan energi vibrasi molekul  $H_2$  pada state dasarnya, yakni dengan menyelesaikan Persamaan (6) secara numerik. Secara garis besar, penentuan tingkatan energi vibrasi ini melibatkan integrasi numerik dan penentuan akar persamaan secara numerik. Dalam penelitian ini, metode

numerik yang digunakan secara berturut-turut adalah metode integrasi Simpson dan metode regula falsi.

Pertama, titik balik klasik untuk potensial Morse ditentukan secara analitik, yang selanjutnya dimasukkan ke Persamaan (6). Setelah itu, nilai pendekatan untuk parameter  $\delta$  pada Persamaan (14) dijadikan nilai awal dalam menyelesaikan Persamaan (6) secara numerik untuk memperoleh nilai  $E_n$  untuk  $n = 0$ . Setelah nilai  $E_0$  ini diperoleh, kemudian dicocokkan dengan nilai eksperimen untuk tingkat yang sama. Jika belum cocok, maka nilai parameter  $\delta$  divariasikan pada saat mengevaluasi Persamaan (6) sampai diperoleh kecocokan dengan nilai eksperimen. Setelah diperoleh kecocokan, nilai parameter  $\delta$  ini selanjutnya digunakan untuk mengevaluasi Persamaan (6) untuk menentukan tingkatan energi vibrasi untuk  $n \geq 1$ . Evaluasi Persamaan (6) secara numerik secara garis besar dapat dijelaskan sebagai berikut. Pertama, *integrand* pada persamaan (6) ini didefinisikan sebagai suatu fungsi. Integrasi Simpson kemudian diaplikasikan pada integral ini. Energi vibrasi kemudian ditentukan dengan mencari akar Persamaan (6) menggunakan metode regula falsi. Bahasa pemrograman yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahasa pemrograman C.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1. Penentuan titik balik klasik potensial Morse

Dari persamaan (8), potensial Morse dapat ditulis

$$V(r) = V_0 \left[ (1 - e^{-(r-r_{min})/\delta})^2 - 1 \right] \quad (15)$$

untuk menentukan titik balik klasik, maka

$$E_n - V(r) = 0 \quad (16)$$

dengan mengganti  $E_n = \epsilon_n V_0$ , diperoleh

$$\epsilon_n V_0 - V_0 \left[ (1 - e^{-(r-r_{min})/\delta})^2 - 1 \right] = 0 \quad (17)$$

$$\left( 1 - e^{-(r-r_{min})/\delta} \right)^2 = \epsilon_n + 1 \quad (18)$$

dimana solusinya adalah

$$r = r_{min} - \delta \ln (1 \pm \sqrt{\epsilon_n + 1}) \quad (19)$$

sehingga diperoleh

$$r_{in} = r_{min} - \delta \ln (1 + \sqrt{\epsilon_n + 1}) \quad (20)$$

$$r_{out} = r_{min} - \delta \ln (1 - \sqrt{\epsilon_n + 1}) \quad (21)$$

Hasil eksperimen untuk molekul H<sub>2</sub> menunjukkan bahwa nilai

$$r_{min} = 0.742 \text{ \AA} \quad [17].$$

#### 3.2. Fitting energi vibrasi tingkat pertama

Pada tahapan ini, ditentukan nilai aproksimasi  $\delta$  menggunakan pendekatan harmonik pada potensial Morse (Persamaan 14). Untuk state elektronik dasar molekul H<sub>2</sub>, nilai

$$V_0 = 4,747 \text{ eV} \quad [17], \text{ dan nilai}$$

$$k = 5.75 \times 10^5 \text{ dyne/cm} \quad [18,19].$$

Dengan memasukkan nilai-nilai ini ke Persamaan (14) maka diperoleh nilai parameter  $\delta = 0.514 \text{ \AA}$ .

Nilai parameter  $\delta$  ini dan titik balik klasik pada Persamaan (20) dan (21) kemudian dimasukkan ke dalam Persamaan (6) untuk ditentukan nilai energi vibrasi pada tingkat  $n = 0$ . Nilai lain yang digunakan adalah nilai  $\gamma$  pada Persamaan (7) yang besarnya adalah  $\gamma = 33.657\delta$  [20].

Hasil perhitungan ini kemudian dicocokkan dengan nilai energi dari hasil eksperimen untuk  $n = 0$ . Setelah melakukan pencocokkan, diperoleh nilai parameter  $\delta$  yang sesuai adalah  $\delta = 0.718 \text{ \AA}$ . Nilai inilah yang digunakan untuk menentukan nilai energi vibrasi untuk tingkatan-tingkatan energi vibrasi untuk  $n \geq 1$ .

#### 3.3. Perhitungan tingkat-tingkat energi vibrasi molekul H<sub>2</sub>

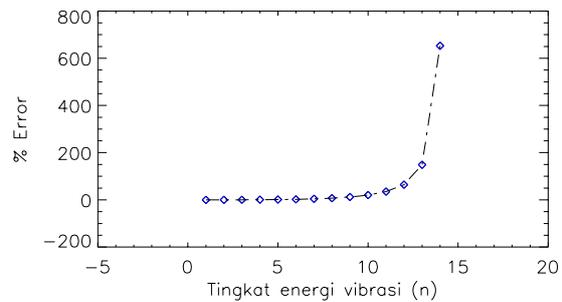
Perhitungan kemudian dilanjutkan untuk tingkatan-tingkatan energi vibrasi lainnya  $n \geq 1$ . Hasil perhitungan energi vibrasi (dengan toleransi  $10^{-7}$  dan jumlah interval  $N = 1024$ ) untuk 15 tingkat energi pada keadaan dasar molekul hidrogen ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai tingkatan-tingkatan energi vibrasi molekul H<sub>2</sub> pada keadaan elektronik dasar

n	Nilai E <sub>n</sub> (eV): Perhitungan	Nilai E <sub>n</sub> (eV): Eksperimen [17]	% eror
0	-4.477	-4.477	0
1	-3.962	-3.962	0
2	-3.478	-3.475	0.086
3	-3.025	-3.017	0.265
4	-2.604	-2.587	0.657
5	-2.214	-2.185	1.327
6	-1.856	-1.811	2.485
7	-1.530	-1.466	4.366
8	-1.235	-1.151	7.298
9	-0.972	-0.867	12.111
10	-0.740	-0.615	20.325
11	-0.540	-0.400	35
12	-0.370	-0.225	64.444
13	-0.234	-0.094	148.936
14	-0.128	-0.017	652.941

Dari Tabel 1, terlihat bahwa untuk tingkat vibrasi  $n = 0$  dan  $n = 1$ , nilai energi vibrasi hasil perhitungan sama dengan nilai energi hasil eksperimen (untuk 3 tempat desimal). Untuk tingkat  $n = 2$  dan  $n = 4$ , telah terdapat perbedaan nilai energi hasil perhitungan dan hasil eksperimen, namun masih relatif kecil yakni di bawah 0.7%. Nilai error ini kemudian terus meningkat ketika tingkat vibrasi semakin besar. Meskipun demikian, untuk  $5 \leq n \leq 8$ , error yang diperoleh masih relative kecil, dengan nilai error terbesar sebesar 7.3%. Namun kemudian eror semakin besar

ketika  $n > 9$  dan mencapai maksimum untuk tingkat energi tertinggi  $n = 14$ . Untuk lebih jelasnya, nilai persentasi eror diplot versus tingkat energi vibrasi pada Gambar 1.



Gambar 1. Persentasi eror vs tingkat energi vibrasi.

Dari Gambar 1 terlihat jelas bahwa semakin tinggi tingkat energi vibrasi, nilai eror dari hasil penelitian ini semakin besar. Salah satu penyebabnya adalah bahwa aproksimasi dalam penelitian ini menggunakan pendekatan potensial osilator harmonik pada potensial Morse untuk menentukan nilai parameter  $\delta$  yang kemudian digunakan untuk perhitungan semua tingkatan energi. Hal ini menyebabkan eror perhitungan semakin besar ketika n semakin besar karena osilator harmonik hanya memiliki tingkat kecocokan yang tinggi dengan potensial Morse pada nilai  $n$  yang kecil. Sementara untuk nilai  $n$  yang semakin besar, perbedaan kurva potensial Morse dan kurva potensial osilator harmonik juga semakin besar.

Berdasarkan penjelasan di atas, dapat dikatakan bahwa semakin tinggi tingkatan

energi vibrasi, tingkat akurasi aproksimasi yang digunakan dalam penelitian ini semakin berkurang. Juga, nilai error yang sangat tinggi untuk tingkatan  $n = 13$  dan  $n = 14$  mengindikasikan bahwa pendekatan dalam penelitian ini tidak berlaku lagi untuk kedua tingkat energi ini.

#### 4. Simpulan

Dari hasil perhitungan tingkat energi vibrasi molekul  $H_2$  dan perbandingan dengan hasil eksperimen, dapat disimpulkan bahwa pendekatan Born-Oppenheimer dan penggunaan potensial Morse untuk sistem ini memberikan hasil yang akurat, khususnya untuk tingkatan vibrasi yang relatif rendah. Sementara itu, tingkat keakuratan hasil dari metode ini semakin menurun untuk tingkatan energi vibrasi yang lebih tinggi. Selain itu, nilai eror yang sangat besar untuk tingkat  $n = 13$  dan  $n = 14$  merupakan suatu indikasi bahwa pendekatan dalam penelitian ini tidak berlaku lagi untuk tingkatan energi vibrasi yang sangat tinggi.

#### 5. Referensi

1. Kolos, W., dan Wolniewicz, L. (1968). Improved theoretical ground-state energy of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 49(1):404-410.
2. Kolos, W., dan Wolniewicz, L. (1964). Accurate adiabatic treatment of the ground state of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 41 (12):3663-3673.
3. Kolos, W., dan Wolniewicz, L. (1965). Potential energy curves for the  $X\ 1\Sigma_g^+$ ,  $b\ 3\Sigma_u^+$ , and  $C\ 1\Pi_u$  states of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 43(7):2429-2441.
4. Kolos, W., dan Wolniewicz, L. (1975). Improved potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule. *Journal of molecular spectroscopy*, 54 (2):303-211.
5. Karl, G. (1994). Counting the number of vibrational states of a molecule to improve the Born-Oppenheimer estimate. *Physical Review A*, 49(2):799-802.
6. Kalinin, K. V. (2011). *Calculation of hydrogen molecule energy levels using the moment constant summability method with specialized weight*. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 24(1):17-21.
7. Dickenson, G. D., Niu, M. L., Salumbides, E. J., Komasa, J., Eikema, K. S. E., Pachucki, K., dan Ubachs, W. (2013). Fundamental vibration of molecular hydrogen. *Physical Review Letters*, 110 (19):193601.



8. Pachucki, K., dan Yerokhin, V. A. (2013). Application of the fully correlated basis of exponential functions for molecular hydrogen. *Physical Review A*, 87(6):062508.
9. Kadzielawa, A. P., Bielas, A., Acquarone, M., Biborski, A., Maska, M. M, dan Spalek, J. (2014). H<sub>2</sub> and (H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> molecules with an ab initio optimization of wave functions in correlated state: electron-proton couplings and intermolecular microscopic parameters. *New Journal of Physics*, 16:123022.
10. Sprecher, D., Jungen, C., dan Merkt, F. (2014). Determination of the binding energies of the np Rydberg states of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub> from high-resolution spectroscopic data by multichannel quantum-defect theory. *The Journal of Chemical Physics*, 140 (10):104303.
11. Puchalski, M., dan Komasa, J. (2016). Complete a<sup>6</sup>m corrections to the ground state of H<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 117(26):263002.
12. Morse, PM. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics II: Vibrational Levels. *Physical Review*, 34(1):57-64.
13. Fidiani, E. (2016). Modeling of diatomic molecule using the Morse potential and the Verlet algorithm. *AIP Conference Proceedings*, 1719:030001.
14. Filho, E. D., dan da Silva, J. F. (2019). Vibrational ground state energy for confined molecules. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, 1194:012029.
15. Walton, J. R., Rivera, L. A., Lucchese, R. R., dan Bevan, J. W. (2016). On the Morse, Lennard-Jones, and Kratzer Potentials: a canonical perspective with applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(42): 8347-8359.
16. Bransden, BH. dan Joachain, CJ. (2000). *Quantum Mechanics*. Prentice Hall.
17. Koonin, SE dan Meredith, DC. (1998). *Computational Physics Fortran Version*. Westview Press.
18. Radziq, AA., Smirnov, BM. (1985). *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.
19. Johannes, A. Z. SIMULASI DINA MIKA MOLEKULER KUANTUM DARI DENSITAS MUATAN PLASMA UNTUK SISTEM SEDERHANA. *Wahana Fisika*, 3(1), 54-61.
20. Barberio, E. (2012). *Computational Physics Lecture Notes*. Melbourne: The University of Melbourne.