

METODE PERTURBASI

Metode *perturbasi* = metode *gangguan* = metode *Simpangan*.

Jika seandainya ada sistem dengan Hamiltonian bebas waktu $\hat{H}$ dan kita tidak mungkin menyelesaikan secara eksak persamaan Schrodinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n \quad (9-1)$$

$\hat{H}$ hanya berbeda sedikit dengan operator Hamilton $\hat{H}^0$ dari suatu sistem yang persamaan Schrodinger-nya yaitu:

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (9-2)$$

maka sistem dengan $\hat{H}$ disebut *sistem terperturbasi* sedang sistem dengan $\hat{H}^0$ disebut *sistem takterperturbasi*.

Contoh:

Sistem perturbasi sebagai sistem osilator takharmonis yang $\hat{H}$ nya

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 + c x^3 + d x^4 \quad (9-3)$$

Hamiltonian (9-3) tidak berbeda jauh dengan Hamiltonian dari sistem osilator harmonis

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \quad (9-4)$$

Jika tetapan c dan d pada (9-3) itu kecil, maka diperkirakan bahwa fungsi dan nilai eigen dari osilator takharmonis tidak terlalu jauh dengan yang harmonis.

Jika perbedaan antara $\hat{H}$ dan $\hat{H}^0$ kita sebut $\hat{H}'$. Perbedaan Hamiltonian ini kita sebut *perturbasi*. *Perturbasi* didefinisikan dengan:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (9-5a)$$

jadi

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (9-5b)$$

Untuk contoh osilator takharmonis dengan Hamiltonian (9-3), perturbasinya dikaitkan dengan osilator harmonis adalah

$$\hat{H}' = c x^3 + d x^4 \quad (9-6)$$

Bagaimana fungsi dan nilai eigen dari sistem yang terperturbasi (yang tidak diketahui) dinyatakan dalam fungsi dan nilai eigen sistem yang takterperturbasi (yang dapat diketahui)?

Secara matematika, caranya dengan memasukkan parameter λ kedalam Hamiltonian dalam bentuk relasi sebagai berikut

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (9-7)$$

Jika $\lambda = 0$, maka sistem takterperturbasi.

Jika λ meningkat, maka perturbasi tumbuh semakin besar,

Jika $\lambda = 1$, maka perturbasi *aktif secara penuh (fully turned on)*.

Teori Perturbasi Nondegenerate

Jika $\psi_n^{(0)}$ adalah fungsi gelombang sebuah partikel takterperturbasi nondegenerate dengan energi $E_n^{(0)}$,

jika ψ_n adalah fungsi gelombang terperturbasi menjadi $\psi_n^{(0)}$, maka untuk sistem terperturbasi, persamaan Schrodinger-nya adalah

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n \quad (9-8)$$

Karena Hamiltonian (9-8) bergantung pada parameter λ , maka ψ_n dan E_n merupakan fungsi λ .

Jadi

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, q) \text{ dan } E_n = E_n(\lambda)$$

q = koordinat sistem.

ψ_n dan E_n diekspansi sebagai deret Taylor dalam λ (artinya deret pangkat λ).

$$\begin{aligned}\psi_n &= \sum_{k=0} \left(\frac{d^k \psi_n}{d\lambda^k} \right) \bigg|_{\lambda=0} \frac{\lambda^k}{k!} \\ &= \psi_n |_{\lambda=0} + \frac{d \psi_n}{d\lambda} \bigg|_{\lambda=0} \lambda + \frac{d^2 \psi_n}{d\lambda^2} \bigg|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (9-9)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_n &= \sum_{k=0} \left(\frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \right) \bigg|_{\lambda=0} \frac{\lambda^k}{k!} \\ &= E_n |_{\lambda=0} + \frac{d E_n}{d\lambda} \bigg|_{\lambda=0} \lambda + \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \bigg|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (9-10)\end{aligned}$$

Selanjutnya agar penulisannya ringkas, $\left(\frac{d^k \psi_n}{d\lambda^k} \right) \bigg|_{\lambda=0} \frac{\lambda^k}{k!}$ ditulis

$\psi_n^{(k)}$ dan $\left(\frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \right) \bigg|_{\lambda=0} \frac{\lambda^k}{k!}$ ditulis $E_n^{(k)}$

Sehingga untuk $k = 0$, maka:

$$\psi_n^{(0)} = \left. \frac{d^0 \psi_n}{d\lambda^0} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^0}{0!} = \psi_n |_{\lambda=0} \quad (9-11a)$$

$$E_n^{(0)} = \left. \frac{d^0 E_n}{d\lambda^0} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^0}{0!} = E_n |_{\lambda=0} \quad (9-11b)$$

dan $k = 1, 2, 3 \dots$

$$\psi_n^{(k)} = \left. \frac{d^k \psi_n}{d\lambda^k} \right|_{\lambda=0} \frac{1}{k!} \quad k = 1, 2 \dots \quad (9-12a)$$

$$E_n^{(k)} = \left. \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \right|_{\lambda=0} \frac{1}{k!} \quad k = 1, 2, \dots \quad (9-12b)$$

sehingga (9-9) dan (9-10) dapat ditulis

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \lambda^3 \psi_n^{(3)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(4)} + \dots \quad (9-13)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (9-14)$$

$\psi_n^{(k)}$ dan $E_n^{(k)}$ disebut *koreksi order k* terhadap fungsi gelombang dan energi.

Jika diasumsikan deret (9-13) dan (9-14) konvergen untuk $\lambda = 1$ dan untuk perturbasi (simpangan) yang kecil, suku-suku awal deret akan memberikan aproksimasi yang bagus bagi fungsi gelombang dan energi yang sesungguhnya.

Jika $\psi_n^{(0)}$ ternormalisasi, maka $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$.

Tanpa harus menganggap bahwa ψ_n ternormalisasi, kita mensyaratkan agar

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$$

Jika ψ_n tidak mengikuti $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$, maka hasil kali ψ_n dengan konstanta $1/\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle$ akan menghasilkan fungsi gelombang terperturbasi yang jauh dari properti seharusnya.

Kondisi $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$ ini disebut *normalisasi intermediate*.

Perlu dicatat bahwa hasil kali ψ_n dengan konstanta tidak akan mengubah harga energi dalam persamaan Schrodinger $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ sehingga penerapan normalisasi intermediate tidak berpengaruh terhadap hasil koreksi energi.

Substitusi (9-13) ke dalam normalisasi intermediate $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$ menghasilkan

$$1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots$$

Karena $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle$ pasti = 1, maka $\lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 0$. Karena λ pasti tidak nol, maka

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0; \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = 0 \quad \text{dst} \quad (9-15)$$

Dari (9-15) itu tampak bahwa koreksi pada fungsi gelombang $\psi_n^{(k)}$ adalah ortogonal terhadap $\psi_n^{(0)}$ jika normalisasi intermediate dipergunakan.

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n \quad (9-8)$$

Substitusi (9-13) dan (9-14) ke dalam (9-8) menghasilkan:

$$\begin{aligned}
 & (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \lambda^3 \psi_n^{(3)} + \dots) \\
 &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} \\
 &+ \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \lambda^3 \psi_n^{(3)} + \dots)
 \end{aligned}$$

Suku-suku yang pangkat λ nya sama dikumpulkan, hingga menjadi

$$\begin{aligned}
 & \hat{H}^0 \psi_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}' \psi_n^{(0)} + \hat{H}^0 \psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (\hat{H}' \psi_n^{(1)} + \hat{H}^0 \psi_n^{(2)}) \dots \\
 &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + \\
 &E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)}) \dots
 \end{aligned}$$

(9-16)

Jika diasumsikan konvergen maka suku-suku yang berderajat sama dari kedua ruas persamaan (9-16) bernilai sama untuk sembarang harga λ .

Dari suku λ^0 diperoleh

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (9-17)$$

Dari suku λ diperoleh

$$(\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\psi_n^{(1)}) = (E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)})$$

atau

$$\hat{H}^0\psi_n^{(1)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} - \hat{H}'\psi_n^{(0)} \quad (9-18)$$

Koreksi Energi Order Pertama

Untuk mendapatkan harga $E_n^{(1)}$, maka persamaan (9-18) dikalikan dengan $\psi_m^{(0)*}$ kemudian diintegrasikan ke seluruh ruang, sehingga menjadi:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (9-19)$$

Operator $\hat{H}^{(0)}$ adalah Hermitian, sehingga suku pertama ruas kiri (9-19) adalah::

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(1)} \rangle &= \langle \psi_n^{(1)} | \hat{H}^0 | \psi_m^{(0)} \rangle^* = \\ \langle \psi_n^{(1)} | \hat{H}^0 | \psi_m^{(0)} \rangle^* &= \langle \psi_n^{(1)} | E_m^{(0)*} \psi_m^{(0)} \rangle^* = \\ E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (9-20)$$

Substitusi (9-20) ke dalam (9-19) menghasilkan:

$$E_m^{(0)} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_m^{(0)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \\ E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

atau

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (9-21)$$

Jika $m = n$, maka ruas kiri (9-21) menjadi nol sedang

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = 1,$$

jadi

$$0 = E_n^{(1)} - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

atau

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \equiv H'_{nn} \quad (9-22)*b$$

Kesimpulan:

Koreksi order pertama terhadap energi diperoleh dengan merata-rata perturbasi $\hat{H}'$ dengan mengacu pada fungsi takterperturbasi yang bersangkutan.

Jika koreksi terhadap energi sudah diperoleh maka energi sistem terperturbasi E_n adalah:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (9-23)$$

E_n = energi sistem terperturbasi (yang diaproksimasi)

$E_n^{(0)}$ = energi sistem tak terperturbasi

$E_n^{(1)}$ = koreksi energi order pertama.

EXAMPLE

For the anharmonic oscillator with Hamiltonian (9.3), evaluate $E^{(1)}$ for the ground state if the unperturbed system is taken as the harmonic oscillator.

The perturbation is given by Eqs. (9.3) to (9.5) as

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = cx^3 + dx^4$$

and the first-order energy correction for the state with quantum number v is given by (9.22) as $E_v^{(1)} = \langle \psi_v^{(0)} | cx^3 + dx^4 | \psi_v^{(0)} \rangle$, where $\psi_v^{(0)}$ is the harmonic-oscillator wave function for state v . For the $v = 0$ ground state, use of $\psi_0^{(0)} = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$ [Eq. (4.53)] gives

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | cx^3 + dx^4 | \psi_0^{(0)} \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} (cx^3 + dx^4) dx$$

The integral from $-\infty$ to ∞ of the odd function $cx^3 e^{-\alpha x^2}$ is zero. Use of the Appendix integral (A.10) with $n = 2$ and (4.31) for α gives

$$E_0^{(1)} = 2d \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx = \frac{3d}{4\alpha^2} = \frac{3dh^2}{64\pi^4 \nu^2 m^2}$$

The unperturbed ground-state energy is $E_0^{(0)} = \frac{1}{2}h\nu$ and $E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \frac{1}{2}h\nu + 3dh^2/64\pi^4 \nu^2 m^2$.

Contoh:

Untuk osilator tak harmonis yang hamiltoniannya adalah

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + px^3 + qx^4$, tentukan koreksi order pertama untuk energi ground state.

Jawab:

a) Untuk osilator harmonis, energi ground state adalah $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$.

Koreksi order pertama untuk energi ground state yang ditanyakan adalah $E_0^{(1)}$.

Menurut (9-22):

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad \dots$$

jadi

$$E_0^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^{(0)*} \hat{H}' \psi_0^{(0)} dx$$

$\psi_0^{(0)}$ = fungsi gelombang tak terperturbasi (osilator harmonis) ground state = $\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) + px^3 + qx^4 - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) = px^3 + qx^4$$

jadi

$$E_0^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} (px^3 + qx^4) \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

atau

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha x^2} (px^3 + qx^4) dx = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} (px^3 + qx^4) dx \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} px^3 e^{-\alpha x^2} dx + \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} qx^4 e^{-\alpha x^2} dx \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} px^3 e^{-\alpha x^2} dx = \text{integral fungsi ganjil dengan batas } -\infty \text{ s/d } \infty = 0.$$

jadi

$$E_0^{(1)} = 0 + \int_{-\infty}^{\infty} qx^4 e^{-\alpha x^2} dx$$

$$= 2q \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx$$

Gunakan Tabel A.5 Integrals halaman 663

$$= \frac{3q}{4\alpha^2}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{(2n)!}{2^{2n+1} n!} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}, \quad b > 0, n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.10})$$

TABLE A.5 Integrals^a

$$\int x \sin bx \, dx = \frac{1}{b^2} \sin bx - \frac{x}{b} \cos bx \quad (\text{A.1})$$

$$\int \sin^2 bx \, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b} \sin(2bx) \quad (\text{A.2})$$

$$\int x \sin^2 bx \, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4b} \sin(2bx) - \frac{1}{8b^2} \cos(2bx) \quad (\text{A.3})$$

$$\int x^2 \sin^2 bx \, dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4b} - \frac{1}{8b^3} \right) \sin(2bx) - \frac{x}{4b^2} \cos(2bx) \quad (\text{A.4})$$

$$\int \sin ax \sin bx \, dx = \frac{\sin[(a-b)x]}{2(a-b)} - \frac{\sin[(a+b)x]}{2(a+b)}, \quad a^2 \neq b^2 \quad (\text{A.5})$$

$$\int x e^{bx} \, dx = \left(\frac{x}{b} - \frac{1}{b^2} \right) e^{bx} \quad (\text{A.6})$$

$$\int x^2 e^{bx} \, dx = e^{bx} \left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-qx} \, dx = \frac{n!}{q^{n+1}}, \quad n > -1, q > 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\int_0^\infty e^{-bx^2} \, dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2}, \quad b > 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-bx^2} \, dx = \frac{(2n)!}{2^{2n+1} n!} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}, \quad b > 0, n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.10})$$

$$\int_t^\infty z^n e^{-az} \, dz = \frac{n!}{a^{n+1}} e^{-at} \left(1 + at + \frac{a^2 t^2}{2!} + \dots + \frac{a^n t^n}{n!} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, a > 0 \quad (\text{A.11})$$

^aIndefinite integration of functions can be done at no charge at integrals.wolfram.com

Koreksi Fungsi Gelombang Order Pertama

Untuk $m \neq n$, persamaan (9-21) menjadi:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad m \neq n \quad (9-24)$$

Untuk memperoleh $\psi_n^{(1)}$, kita mengekspansinya ke dalam suku-suku yang terdiri atas himpunan fungsi eigen tak terperturbasi $\psi_m^{(0)}$ dari operator hermitian $\hat{H}^0$:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_{nm} \psi_m^{(0)}, \text{ dengan } a_{nm} = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (9-25)$$

Dengan menggunakan $a_{nm} = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$, persamaan (9-24) menjadi:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{nm} = - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad m \neq n$$

atau

$$a_{nm} = \frac{\langle \psi_m^{(o)} | \hat{H}' | \psi_n^{(o)} \rangle}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} \quad (9-26)$$

Dari persamaan kedua pada (9-25), dapat dinyatakan bahwa $a_{nn} = \langle \psi_n^{(o)} | \psi_n^{(1)} \rangle$.

Ingat bahwa pemilihan normalisasi intermediate untuk ψ_n , membuat $\langle \psi_n^{(o)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ [persamaan (9-15)].

Karena itu, $a_{nn} = \langle \psi_n^{(o)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$, sehingga (9-25) dan (9-26) memberikan koreksi order pertama terhadap fungsi

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^o | \hat{H}' | \psi_n^o \rangle}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} \psi_m^{(o)} \quad (9-27)$$

Lambang $\sum_{m \neq n}$ artinya menjumlah semua state tak terperturbasi kecuali state n.

Dengan menggunakan harga $\lambda = 1$ dalam (9-13) dan menggunakan koreksi fungsi gelombang order pertama, kita mempunyai sebuah aproksimasi terhadap fungsi gelombang perturbasi yaitu:

$$\psi_n = \psi_n^{(o)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^o | \hat{H}' | \psi_n^o \rangle}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} \psi_m^{(o)} \quad (9-28)$$

Secara ringkas dapat ditulis koreksi untuk orde pertama:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda H'_{nn} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(o)} + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} \psi_m^{(o)}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(o)} + \lambda \psi_n^{(1)}$$

Jika $\lambda = 1$, maka

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (9.36)$$

Contoh aplikasi Teori Perturbasi

Jika Hamilton Perturbasi $\hat{H}'$ adalah

$$\hat{H}' = \frac{x}{a} V_1 \quad \text{dan} \quad \psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left(\sin \frac{n\pi x}{a}\right),$$

Dimana V_1 adalah ketinggian potensial pada $x = a$. Koreksi orde pertama pada energi level ke-n persamaan (9-22)*b adalah

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \left(\psi_n \left| x \frac{V_1}{a} \right| \psi_n \right) \\ &= \left(\frac{V_1}{a} \right) \int_0^a \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \left(\sin \frac{n\pi x}{a} \right) (x) \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \left(\sin \frac{n\pi x}{a} \right) dx \\ &= \frac{2V_1}{a^2} \int_0^a x \cdot \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \cdot dx \\ &= \frac{1}{2} V_1 \end{aligned}$$

Jadi perturbasi orde pertama menaikkan energi semua level sebesar $\frac{1}{2}V_1$

Maka

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda H'_{nn} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda \frac{1}{2}V_1$$

Koreksi orde pertama fungsi gelombang diberikan oleh persamaan (9-26) dan untuk problem ini

$$a_{mk} = \frac{\left(\frac{2}{a^2} V_1 \int_0^a (x) \left(\sin \frac{k\pi x}{a} \right) \left(\sin \frac{m\pi x}{a} \right) dx \right)}{(E_m^0 - E_k^0)}$$

$$\text{Denominatornya} = \frac{h^2}{8ma^2} (m^2 - k^2) = (m^2 - k^2) E_1$$

Untuk mengevaluasi integral kita gunakan relasi trigonometrik

$$\sin \theta \sin \phi = \frac{1}{2} [\cos(\theta - \phi) - \cos(\theta + \phi)]$$

Kita substitusikan ke H'_{km}

$$\begin{aligned} H'_{km} &= \frac{1}{\pi^2} V_1 \int_0^\pi y [\cos(k-m)y - \cos(k+m)y] dy \\ &= \frac{1}{\pi^2} V_1 \left(\frac{1}{(k-m)^2} \int_0^{(k-m)\pi} z \cos z dz - \frac{1}{(k+m)^2} \int_0^{(k+m)\pi} y \cos y dy \right) \\ &= \frac{1}{\pi^2} V_1 \left(-\frac{2}{(k-m)^2} + \frac{2}{(k+m)^2} \right) \quad \Rightarrow (k-m, k+m \text{ ganjil}) \\ &= \frac{2}{\pi^2} V_1 \left(\frac{1}{(k+m)^2} + \frac{1}{(k-m)^2} \right) \end{aligned}$$

$$H'_{km} = 0 \quad \Rightarrow (k-m, k+m \text{ genap})$$

Misal m adalah keadaan energi terendah ψ_1 .

Aplikasinya adalah

$$H'_{21} = \frac{2}{\pi^2} V_1 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2} \right) = -\frac{16}{9} \frac{V_1}{\pi^2} = -0.18V_1$$

$$H'_{31} = 0$$

$$H'_{41} = \frac{2}{\pi^2} V_1 \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3^2} \right) = -\frac{32}{225} \frac{V_1}{\pi^2} = -0.0144V_1$$

$$H'_{51} = 0, \text{ dan seterusnya.}$$

Perhatikan integral $H'_{21} = -0,18V_1$, sedangkan denominatornya adalah

$$E_1^0 - E_2^0 = (1^2 - 2^2)E_1 = -3E_1$$

$$E_1^0 - E_4^0 = (1^2 - 4^2)E_1 = -15E_1$$

Sehingga

$$a_{12} = \frac{0,18}{3} \left(\frac{V_1}{E_1} \right) = 0,06 \left(\frac{V_1}{E_1} \right)$$

$$a_{12} = a_{15} = \dots = 0$$

$$a_{14} = \frac{0,0144}{15} \left(\frac{V_1}{E_1} \right) = 0,0096 \left(\frac{V_1}{E_1} \right)$$

Sehingga

$$\psi_1 = \psi_1^0 + 0,06 \left(\frac{V_1}{E_1} \right) \psi_2^0 + 0,0096 \left(\frac{V_1}{E_1} \right) \psi_4^0$$

Aplikasi koreksi orde kedua

Jika fungsi $\psi_k^{(0)}$ dan $\psi_m^{(0)}$ adalah real, integral H'_{km} dan H'_{mk} adalah sama. Ekspresi koreksi energi untuk orde kedua adalah

$$E_m^{(2)} = \sum_k \frac{H_{mk}^2}{E_m^0 - E_k^0}$$

Dengan menggunakan harga elemen matriks yang didapat di atas kita dapat memperoleh koreksi E_l orde kedua

$$\begin{aligned}
 E_1^{(2)} &= \frac{(-0,180 V_1)^2}{-3 E_1} + \frac{(-0,0144 V_1)^2}{-15 E_1} \\
 &= -0,0109 \frac{V_1^2}{E_1} - 0,0000139 \frac{V_1^2}{E_1} \\
 &\approx -0,0109 \frac{V_1^2}{E_1}
 \end{aligned}$$

Lebih kecil
maka diabaikan

Energi E_I adalah koreksi orde kedua, sehingga

$$E_I = E_I^0 + 0,500 V_I - 0,0109 \frac{V_1^2}{E_1}$$

Perbandingan antara Metode Variasi dengan Perturbasi

Penggunaan metode variasi hanya terbatas untuk level ground state dari sebuah atom atau molekul yang merupakan state dari sebagian besar unsur atau senyawa kimia.

Metode perturbasi dapat diterapkan untuk seluruh state dalam atom dan molekul.

Meskipun metode perturbasi, secara teoritik dapat digunakan untuk melakukan kalkulasi terhadap seluruh state, namun kenyataannya, adalah sangat rumit untuk melakukan kalkulasi penjumlahan terhadap state diskrit yang banyaknya tak terhingga dan kalkulasi integral untuk mengevaluasi koreksi order kedua atau yang lebih tinggi.

Dengan metode perturbasi, kita dapat mengkalkulasi energi dengan hasil yang sangat akurat (sampai dengan koreksi order $2k+1$) dengan menggunakan fungsi gelombang order k .

Meskipun metode variasi tidak dapat menghasilkan kalkulasi secara sangat akurat, tetapi metode ini dapat digunakan untuk menghitung energi dengan fungsi gelombang yang tidak harus akurat.

Meskipun hampir semua kalkulasi terhadap fungsi gelombang molekul telah dilakukan orang dengan menggunakan metode variasi, namun ada baiknya dilakukan kembali kalkulasi yang sama tetapi dengan metode perturbasi.