

Bab 9: Teori Perturbasi

Disadur dan Diterjemahkan dari Teks Akademik

3 November 2025

1 Teori Perturbasi

Bab ini membahas metode aproksimasi mekanika kuantum utama kedua, yaitu teori perturbasi.

Misalkan kita memiliki sistem dengan operator Hamiltonian $\hat{H}$ yang tidak bergantung waktu dan kita tidak dapat menyelesaikan persamaan Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

untuk fungsi eigen dan nilai eigen dari keadaan stasioner terikat.

Misalkan juga bahwa Hamiltonian $\hat{H}$ hanya sedikit berbeda dari Hamiltonian $\hat{H}^0$ dari suatu sistem yang persamaan Schrödinger-nya

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

dapat kita selesaikan. Contohnya adalah osilator anharmonik satu dimensi dengan

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4$$

Hamiltonian (9.3) berkaitan erat dengan Hamiltonian

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

dari osilator harmonik. Jika konstanta c dan d dalam (9.3) kecil, kita berharap fungsi eigen dan nilai eigen dari osilator anharmonik akan sangat mirip dengan osilator harmonik.

Kita akan menyebut sistem dengan Hamiltonian $\hat{H}^0$ sebagai **sistem tak terperturbasi**. Sistem dengan Hamiltonian $\hat{H}$ adalah **sistem terperturbasi**. Perbedaan antara kedua Hamiltonian adalah **perturbasi** $\hat{H}'$:

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

(Tanda aksent tidak menunjukkan turunan.) Untuk osilator anharmonik dengan Hamiltonian (9.3), perturbasi pada osilator harmonik terkait adalah $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$.

Dalam $\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$ [Pers. (9.2)], $E_n^{(0)}$ dan $\psi_n^{(0)}$ disebut **energi tak terperturbasi** dan **fungsi gelombang tak terperturbasi** dari keadaan n . Untuk $\hat{H}^0$ yang sama

dengan Hamiltonian osilator harmonik (9.4), $E_n^{(0)}$ adalah $(n + \frac{1}{2})h\nu$, di mana n adalah bilangan bulat non-negatif. (n digunakan alih-alih v agar konsisten dengan notasi teori perturbasi.) Perhatikan bahwa superskrip (0) tidak berarti keadaan dasar. Teori perturbasi dapat diterapkan pada keadaan apa pun. Subskrip n melabeli keadaan yang sedang kita hadapi. Superskrip (0) menunjukkan sistem tak terperturbasi.

Tugas kita adalah menghubungkan nilai eigen dan fungsi eigen yang tidak diketahui dari sistem terperturbasi dengan nilai eigen dan fungsi eigen yang diketahui dari sistem tak terperturbasi. Untuk membantu melakukannya, kita akan membayangkan bahwa perturbasi diterapkan secara bertahap, memberikan perubahan kontinu dari sistem tak terperturbasi ke sistem terperturbasi. Secara matematis, ini sesuai dengan memasukkan parameter λ ke dalam Hamiltonian, sehingga

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'$$

Ketika λ adalah nol, kita memiliki sistem tak terperturbasi. Seiring λ meningkat, perturbasi tumbuh lebih besar, dan pada $\lambda = 1$ perturbasi sepenuhnya "menyala". Kita memasukkan λ untuk membantu menghubungkan fungsi eigen terperturbasi dan tak terperturbasi, dan pada akhirnya kita akan mengatur $\lambda = 1$, sehingga menghilangkannya.

Bagian 9.1 hingga 9.7 membahas Hamiltonian yang tidak bergantung waktu dan keadaan stasioner. Bagian 9.8 membahas perturbasi yang bergantung waktu.

2 Teori Perturbasi Non-Degenerasi

Perlakuan perturbasi pada tingkat energi degenerasi dan non-degenerasi berbeda. Bagian ini menguji efek perturbasi pada tingkat non-degenerasi. Jika beberapa tingkat energi dari sistem tak terperturbasi mengalami degenerasi sementara yang lain non-degenerasi, perlakuan di bagian ini hanya akan berlaku untuk tingkat non-degenerasi.

Misalkan $\psi_n^{(0)}$ adalah fungsi gelombang dari tingkat non-degenerasi tak terperturbasi tertentu dengan energi $E_n^{(0)}$. Misalkan ψ_n adalah fungsi gelombang terperturbasi di mana $\psi_n^{(0)}$ diubah ketika perturbasi diterapkan. Dari (9.1) dan (9.7), persamaan Schrödinger untuk keadaan terperturbasi adalah

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}^r)\psi_n = E_n\psi_n$$

Karena Hamiltonian dalam (9.8) bergantung pada parameter λ , baik fungsi eigen ψ_n maupun nilai eigen E_n bergantung pada λ :

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

di mana q menunjukkan koordinat sistem. Kita sekarang mengekspansi ψ_n dan E_n sebagai deret Taylor dalam pangkat λ :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \\ E_n &= E_n|_{\lambda=0} + \frac{dE_n}{d\lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \end{aligned}$$

Berdasarkan hipotesis, ketika λ menuju nol, ψ_n dan E_n menuju $\psi_n^{(0)}$ dan $E_n^{(0)}$:

$$\psi_n|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)} \quad \text{dan} \quad E_n|_{\lambda=0} = E_n^{(0)}$$

Kita perkenalkan singkatan berikut:

$$\psi_n^{(k)} \equiv \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \quad k = 1, 2, \dots$$

$$E_n^{(k)} \equiv \frac{1}{k!} \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \quad k = 1, 2, \dots$$

Persamaan (9.9) dan (9.10) menjadi

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

Untuk $k = 1, 2, 3, \dots$, kita sebut $\psi_n^{(k)}$ dan $E_n^{(k)}$ sebagai **koreksi orde ke- k ** terhadap fungsi gelombang dan energi. Kita akan mengasumsikan bahwa deret (9.13) dan (9.14) konvergen untuk $\lambda = 1$ dan kita berharap bahwa untuk perturbasi kecil, mengambil hanya beberapa suku pertama dari deret akan memberikan aproksimasi yang baik untuk energi dan fungsi gelombang yang sebenarnya.

Kita akan mengambil $\psi_n^{(0)}$ sebagai ternormalisasi: $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$. Alih-alih mengambil ψ_n sebagai ternormalisasi, kita akan mensyaratkan ψ_n memenuhi

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

Kondisi (9.15), yang disebut **normalisasi antara**, menyederhanakan penurunan. Penggunaan normalisasi antara tidak mempengaruhi hasil koreksi energi. Substitusi (9.13) ke dalam (9.15) memberikan

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

Karena persamaan ini berlaku untuk semua nilai λ dalam rentang 0 hingga 1, koefisien dari pangkat λ yang sama di setiap sisi persamaan harus sama. Menyamakan koefisien λ^0 , kita memiliki $1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle$, yang terpenuhi. Menyamakan koefisien λ^1 , λ^2 , dan seterusnya, kita memiliki

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0, \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = 0, \quad \text{dst.}$$

Koreksi terhadap fungsi gelombang ortogonal terhadap $\psi_n^{(0)}$ ketika normalisasi antara digunakan.

Mensubstitusikan (9.13) dan (9.14) ke dalam persamaan Schrödinger (9.8), kita memiliki

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

Mengumpulkan pangkat λ yang sama, kita memiliki

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

Agar dua deret di setiap sisi (9.17) sama untuk semua nilai λ , koefisien dari pangkat λ yang sama harus sama. Menyamakan koefisien suku λ^0 memberikan $\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$, yang merupakan persamaan Schrödinger untuk masalah tak terperturbasi. Menyamakan koefisien suku λ^1 memberikan

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

2.1 Koreksi Energi Orde Pertama

Untuk menemukan $E_n^{(1)}$, kita kalikan (9.18) dengan $\psi_m^{(0)*}$ dan integralkan di seluruh ruang, yang memberikan

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

$\hat{H}^0$ adalah Hermitian, dan penggunaan sifat Hermitian memberikan untuk suku pertama di sisi kiri (9.19)

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

Substitusi (9.20) ke (9.19) dan penggunaan persamaan orto-normalitas $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn}$ memberikan

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

Jika $m = n$, sisi kiri (9.21) sama dengan nol, dan (9.21) menjadi

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

Koreksi orde pertama terhadap energi ditemukan dengan merata-ratakan perturbasi $\hat{H}'$ terhadap fungsi gelombang tak terperturbasi yang sesuai. Menetapkan $\lambda = 1$ dalam (9.14), kita memiliki

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

2.2 Koreksi Fungsi Gelombang Orde Pertama

Untuk $m \neq n$, Pers. (9.21) adalah

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

Untuk menemukan $\psi_n^{(1)}$, kita mengekspansikannya dalam himpunan lengkap dan ortonormal dari fungsi eigen tak terperturbasi $\psi_m^{(0)}$ dari operator Hermitian $\hat{H}^0$:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_m \psi_m^{(0)}, \quad \text{di mana } a_m = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$$

Penggunaan $a_m = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ dalam (9.24) memberikan

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

Berdasarkan hipotesis, tingkat $E_n^{(0)}$ adalah non-degenerasi. Oleh karena itu $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ untuk $m \neq n$, dan kita dapat membagi dengan $(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$ untuk mendapatkan

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

Koefisien a_m dalam ekspansi (9.25) dari $\psi_n^{(1)}$ diberikan oleh (9.26) kecuali untuk a_n . Dari persamaan kedua dalam (9.25), $a_n = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$. Ingat bahwa pilihan normalisasi antara

untuk ψ_n membuat $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ [Pers. (9.16)]. Oleh karena itu $a_n = 0$, dan Pers. (9.25) dan (9.26) memberikan koreksi orde pertama terhadap fungsi gelombang sebagai

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

Simbol $\Sigma_{m \neq n}$ berarti kita menjumlahkan semua keadaan tak terperturbasi kecuali keadaan n . Menetapkan $\lambda = 1$ dalam (9.13) dan hanya menggunakan koreksi fungsi gelombang orde pertama, kita memiliki aproksimasi untuk fungsi gelombang terperturbasi

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

2.3 Koreksi Energi Orde Kedua

Menyamakan koefisien suku λ^2 dalam (9.17), kita dapatkan

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(2)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - \hat{H}' \psi_n^{(1)}$$

Perkalian dengan $\psi_m^{(0)*}$ diikuti dengan integrasi di seluruh ruang memberikan

$$\begin{aligned} & \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(2)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle \\ &= E_n^{(2)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

Integral $\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(2)} \rangle$ dalam persamaan ini sama dengan integral dalam (9.20), kecuali $\psi_n^{(1)}$ diganti oleh $\psi_n^{(2)}$. Ini memberikan

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(2)} \rangle = E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle$$

Penggunaan (9.31) dan ortonormalitas dalam (9.30) memberikan

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle$$

Untuk $m = n$, sisi kiri (9.32) adalah nol dan kita dapatkan

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= -E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle \\ E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

karena $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$. Perhatikan dari (9.33) bahwa untuk menemukan koreksi orde kedua terhadap energi, kita hanya perlu mengetahui koreksi orde pertama terhadap fungsi gelombang. Substitusi (9.27) untuk $\psi_n^{(1)}$ ke dalam (9.33) memberikan

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle$$

Karena $\hat{H}'$ adalah Hermitian, $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle^*$, dan (9.34) menjadi

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

yang merupakan ekspresi yang diinginkan untuk $E_n^{(2)}$. Termasuk $E_n^{(2)}$ dalam (9.14) dengan $\lambda = 1$ memberikan energi aproksimasi dari keadaan terperturbasi sebagai

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

di mana $H'_{mn} \equiv \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$.

2.4 Diskusi

Persamaan (9.28) menunjukkan bahwa efek perturbasi pada fungsi gelombang $\psi_n^{(0)}$ adalah untuk "mencampurkan" kontribusi dari keadaan lain $\psi_m^{(0)}$, $m \neq n$. Karena faktor $1/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$, kontribusi paling penting (selain dari $\psi_n^{(0)}$) terhadap fungsi gelombang terperturbasi berasal dari keadaan yang energinya paling dekat dengan keadaan n .

Untuk mengevaluasi koreksi orde pertama terhadap energi, kita hanya perlu mengevaluasi integral tunggal H'_{nn} . Sedangkan untuk mengevaluasi koreksi energi orde kedua, kita harus mengevaluasi elemen matriks $\hat{H}'$ antara keadaan n dan semua keadaan m lainnya, dan kemudian melakukan penjumlahan tak hingga dalam (9.35).

Penjumlahan dalam (9.28) dan (9.36) adalah penjumlahan atas keadaan yang berbeda, bukan atas nilai energi yang berbeda. Jika masalah tak terperturbasi memiliki fungsi gelombang kontinum (misalnya, atom hidrogen), kita juga harus menyertakan integrasi atas fungsi kontinum.

2.5 Perbandingan Metode Variasi dan Perturbasi

Metode perturbasi berlaku untuk semua keadaan terikat dari suatu sistem. Metode variasi linear dapat digunakan untuk merawat keadaan terikat tereksitasi.

Perhitungan perturbasi seringkali sulit dilakukan karena kebutuhan untuk mengevaluasi penjumlahan tak hingga atas keadaan diskrit dan integral atas keadaan kontinum yang terjadi dalam koreksi energi orde kedua dan orde yang lebih tinggi.

Dalam metode perturbasi, seseorang dapat menghitung energi jauh lebih akurat (hingga orde $2k + 1$) daripada fungsi gelombang (hingga orde k). Situasi yang sama berlaku dalam metode variasi, di mana seseorang bisa mendapatkan energi yang cukup baik dengan fungsi gelombang yang agak tidak akurat.

2.6 Metode Variasi-Perturbasi

Metode variasi-perturbasi memungkinkan seseorang untuk memperkirakan $E^{(2)}$ dan koreksi energi orde tinggi lainnya secara akurat untuk keadaan dasar suatu sistem tanpa mengevaluasi penjumlahan tak hingga dalam (9.36). Metode ini didasarkan pada ketidaksamaan

$$\langle u | \hat{H}^0 - E_g^{(0)} | u \rangle + \langle u | \hat{H}' - E_g^{(1)} | \psi_g^{(0)} \rangle + \langle \psi_g^{(0)} | \hat{H}' - E_g^{(1)} | u \rangle \geq E_g^{(2)}$$

di mana u adalah fungsi berperilaku baik apa pun yang memenuhi kondisi batas dan subskrip g mengacu pada keadaan dasar. Dengan mengambil u sebagai fungsi uji dengan parameter yang kita variasikan untuk meminimalkan sisi kiri (9.38), kita dapat memperkirakan $E_g^{(2)}$.

3 Perlakuan Perturbasi pada Keadaan Dasar Atom Helium

Atom helium memiliki dua elektron dan inti bermuatan $+2e$. Kita akan menganggap inti diam. Operator Hamiltonian adalah

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

di mana $Z = 2$ untuk Helium, r_1 dan r_2 adalah jarak elektron dari inti, dan r_{12} adalah jarak antar elektron. Suku terakhir adalah energi potensial tolakan antar elektron.

[Gambar 9.1 di sini: Jarak antar partikel dalam atom helium.]

Gambar 1: Jarak antar partikel dalam atom helium.

Karena suku $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$, persamaan Schrödinger untuk helium tidak dapat dipisahkan. Kita harus menggunakan metode aproksimasi. Metode perturbasi memisahkan Hamiltonian (9.39) menjadi dua bagian, $\hat{H}^0$ dan $\hat{H}'$. Kita pilih

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$\hat{H}^0$ adalah jumlah dari dua Hamiltonian mirip hidrogen, satu untuk setiap elektron: $\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0$. Sistem tak terperturbasi adalah atom helium di mana kedua elektron tidak saling berinteraksi.

Fungsi gelombang tak terperturbasi memiliki bentuk $\psi^{(0)} = F_1(1)F_2(2)$ dan energinya $E^{(0)} = E_1 + E_2$. Solusinya adalah fungsi dan energi mirip hidrogen.

$$E^{(0)} = -Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right)\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

Tingkat terendah memiliki $n_1 = 1$, $n_2 = 1$, dan fungsi gelombang orde nolnya adalah

$$\psi_{1s^2}^{(0)} = 1s(1)1s(2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0}$$

Energi keadaan dasar tak terperturbasi ini adalah

$$E_{1s^2}^{(0)} = -Z^2(2)\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

Kuantitas $-e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$ adalah energi keadaan dasar atom hidrogen, -13.606 eV. Untuk helium, $Z = 2$, sehingga

$$E_{1s^2}^{(0)} = -8(13.604 \text{ eV}) = -108.83 \text{ eV}$$

Energi keadaan dasar eksperimental helium adalah -79.00 eV. Energi orde nol (9.51) memiliki kesalahan 38

Langkah selanjutnya adalah mengevaluasi koreksi perturbasi orde pertama terhadap energi. Keadaan dasar tak terperturbasi adalah non-degenerasi, dan penggunaan (9.22) dan (9.49) memberikan

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle = \iint [1s(1)1s(2)]^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

Integral dalam (9.52) dapat dievaluasi, dan hasilnya adalah

$$E^{(1)} = \frac{5Z}{8}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\right)$$

Dengan $Z = 2$, kita temukan $E^{(1)} = \frac{5}{4}(2 \times 13.604 \text{ eV}) = 34.01 \text{ eV}$. Aproksimasi kita terhadap energi sekarang adalah

$$E^{(0)} + E^{(1)} = -108.83 \text{ eV} + 34.01 \text{ eV} = -74.82 \text{ eV}$$

Dibandingkan dengan nilai eksperimental -79.00 eV , ini memiliki kesalahan 5.3

$E^{(2)}$ untuk keadaan dasar helium telah dihitung menggunakan metode variasi-perturbasi. $E^{(2)}$ ternyata -4.29 eV , dan $E^{(3)}$ adalah $+0.12 \text{ eV}$. Hingga orde ketiga, kita memiliki energi keadaan dasar

$$E \approx -108.83 \text{ eV} + 34.01 \text{ eV} - 4.29 \text{ eV} + 0.12 \text{ eV} = -78.99 \text{ eV}$$

yang sangat dekat dengan nilai eksperimental -79.00 eV .

4 Perlakuan Variasi pada Keadaan Dasar Helium

Jika kita menggunakan fungsi gelombang orde nol $\psi_g^{(0)}$ sebagai fungsi variasi ϕ , integral variasi $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ menjadi

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \langle \psi_g^{(0)} | (\hat{H}^0 + \hat{H}') \psi_g^{(0)} \rangle = E_g^{(0)} + E_g^{(1)}$$

Ini memberikan hasil yang sama dengan teori perturbasi orde pertama.

Untuk memperbaiki hasil ini, kita perkenalkan parameter variasi ke dalam (9.49). Kita coba fungsi ternormalisasi

$$\phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0}$$

yang diperoleh dari (9.49) dengan mengganti nomor atom Z dengan parameter variasi ζ (zeta). ζ memiliki interpretasi fisik sederhana: ζ adalah ****muatan inti efektif****. Satu elektron cenderung melindungi elektron lain dari inti, sehingga setiap elektron dikenai muatan inti efektif yang sedikit lebih kecil dari Z . Kita harapkan ζ berada di antara $Z - 1$ dan Z .

Kita sekarang mengevaluasi integral variasi $W = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$. Hamiltonian (9.39) dapat ditulis ulang sebagai

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] + (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Suku-suku dalam kurung adalah jumlah dari dua Hamiltonian mirip hidrogen untuk muatan inti ζ . Fungsi uji (9.56) adalah produk dari dua fungsi $1s$ mirip hidrogen untuk muatan inti ζ . Oleh karena itu,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \phi = -\zeta^2(2) \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \phi = -\zeta^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \phi$$

Integral variasi $W = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$ menjadi

$$W = -\zeta^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} + 2(\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \phi \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi \right\rangle + \left\langle \phi \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \phi \right\rangle$$

Integral-integral tersebut dievaluasi sebagai:

$$\left\langle \phi \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi \right\rangle = \int \frac{|f_1|^2}{r_1} d\tau_1 \int |f_2|^2 d\tau_2 = \frac{\zeta}{a_0}$$

$$\left\langle \phi \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \phi \right\rangle = \frac{5\zeta e^2}{32\pi\epsilon_0 a_0}$$

(Integral terakhir ini sama dengan $E^{(1)}$ [Pers. (9.53)] dengan Z diganti oleh ζ .) Mensubstitusikan hasil ini ke (9.59) memberikan

$$W = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = (-\zeta^2 + 2(\zeta - Z)\zeta + \frac{5}{8}\zeta) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$W = (\zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

Kita sekarang variasikan ζ untuk meminimalkan integral variasi:

$$\frac{\partial W}{\partial \zeta} = (2\zeta - 2Z + \frac{5}{8}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 0$$

$$\zeta = Z - \frac{5}{16}$$

Seperti yang diantisipasi, muatan inti efektif terletak di antara Z dan $Z - 1$. (Untuk He, $Z = 2$, $\zeta = 2 - 5/16 = 27/16 \approx 1.69$). Menggunakan (9.62) dan (9.61), kita dapatkan

$$W_{min} = -(Z - \frac{5}{16})^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

Menetapkan $Z = 2$, kita dapatkan aproksimasi energi keadaan dasar helium $-(27/16)^2(e^2/4\pi\epsilon_0 a_0) = -77.48$ eV. Dibandingkan dengan nilai sebenarnya -79.00 eV, penggunaan ζ alih-alih Z telah mengurangi kesalahan dari 5.3

Untuk mencapai energi keadaan dasar yang sebenarnya, kita harus melampaui fungsi produk sederhana $\phi = u(1)u(2)$. Hylleraas (1928-1930) menggunakan fungsi variasi yang mengandung jarak antar elektron r_{12} :

$$\phi = N[e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} (1 + br_{12})]$$

Minimisasi integral variasi ini memberikan energi -78.7 eV, dengan kesalahan 0.3 eV. Perhitungan modern oleh Pekeris, Drake, dan lainnya, menggunakan fungsi variasi dengan ribuan suku, telah mencapai kesesuaian yang hampir sempurna dengan eksperimen.

5 Teori Perturbasi untuk Tingkat Energi Degenerasi

Kita sekarang mempertimbangkan perlakuan perturbasi pada tingkat energi yang memiliki derajat degenerasi d . Kita memiliki d fungsi gelombang tak terperturbasi yang independen linear yang sesuai dengan tingkat degenerasi tersebut, $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}$.

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

[Gambar 9.2 di sini: Pengaruh perturbasi pada tingkat energi.]

Gambar 2: Pengaruh perturbasi pada tingkat energi. Perturbasi seringkali memecah (splitting) tingkat energi yang terdegenerasi.

dengan

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = \dots = E_d^{(0)}$$

Masalah terperturbasi adalah $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ dengan $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'$.

Ketika $\lambda \rightarrow 0$, fungsi eigen terperturbasi ψ_n mendekati kombinasi linear dari fungsi eigen tak terperturbasi:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_n = \sum_{i=1}^d c_i \psi_i^{(0)}, \quad 1 \leq n \leq d$$

Tugas pertama kita adalah menentukan **fungsi gelombang orde nol yang benar** ini, yang kita sebut $\phi_n^{(0)}$:

$$\phi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^d c_i \psi_i^{(0)}, \quad 1 \leq n \leq d$$

Perlakuan berlanjut seperti kasus non-degenerasi, tetapi $\psi_n^{(0)}$ digantikan oleh $\phi_n^{(0)}$.

$$\psi_n = \phi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_d^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

Substitusi ke $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ dan penyamaan koefisien λ^1 memberikan

$$\hat{H}^0\psi_n^{(1)} - E_d^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\phi_n^{(0)} - \hat{H}'\phi_n^{(0)}, \quad n = 1, 2, \dots, d$$

Kita kalikan (9.76) dengan $\psi_m^{(0)*}$ (di mana $1 \leq m \leq d$) dan integralkan:

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

Sisi kiri (9.77) adalah nol. Substitusi (9.73) untuk $\phi_n^{(0)}$ memberikan

$$\sum_{i=1}^d c_i \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \sum_{i=1}^d c_i \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 0$$

Kita asumsikan fungsi orde nol $\psi_i^{(0)}$ adalah ortonormal: $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \delta_{mi}$. Persamaan (9.78) menjadi

$$\sum_{i=1}^d [\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \delta_{mi}] c_i = 0, \quad m = 1, 2, \dots, d$$

Ini adalah satu set d persamaan linear homogen dalam d koefisien c_i yang tidak diketahui. Dengan mendefinisikan $H'_{mi} \equiv \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle$, kita dapatkan:

$$(H'_{11} - E_n^{(1)})c_1 + H'_{12}c_2 + \dots + H'_{1d}c_d = 0$$

$$H'_{21}c_1 + (H'_{22} - E_n^{(1)})c_2 + \dots + H'_{2d}c_d = 0$$

⋮

$$H'_{d1}c_1 + H'_{d2}c_2 + \cdots + (H'_{dd} - E_n^{(1)})c_d = 0$$

Agar himpunan persamaan ini memiliki solusi non-trivial, determinan dari koefisien harus sama dengan nol:

$$\det[H'_{mi} - E_n^{(1)}\delta_{mi}] = 0$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1d} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2d} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{d1} & H'_{d2} & \cdots & H'_{dd} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

****Persamaan sekuler**** (9.83) adalah persamaan aljabar derajat d dalam $E_n^{(1)}$. Ia memiliki d akar, $E_1^{(1)}, E_2^{(1)}, \dots, E_d^{(1)}$, yang merupakan koreksi energi orde pertama ke tingkat degenerasi d -kali lipat. Jika semua akar berbeda, tingkat degenerasi d -kali lipat terpecah menjadi d tingkat energi yang berbeda.

Setelah menemukan d koreksi energi orde pertama, kita kembali ke himpunan persamaan (9.81) untuk menemukan koefisien c_i yang menentukan fungsi gelombang orde nol yang benar $\phi_n^{(0)}$.

6 Penyederhanaan Persamaan Sekuler

Persamaan sekuler (9.83) lebih mudah diselesaikan jika beberapa elemen di luar diagonal dari determinan sekuler adalah nol. Dalam kasus terbaik, semua elemen di luar diagonal adalah nol, dan determinannya menjadi diagonal.

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & H'_{dd} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Ini menyiratkan $(H'_{11} - E_n^{(1)})(H'_{22} - E_n^{(1)}) \cdots (H'_{dd} - E_n^{(1)}) = 0$, sehingga akar-akarnya adalah

$$E_1^{(1)} = H'_{11}, \quad E_2^{(1)} = H'_{22}, \quad \dots, \quad E_d^{(1)} = H'_{dd}$$

Dalam kasus ini, dapat ditunjukkan bahwa fungsi gelombang yang diasumsikan pada awalnya $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}$ *adalah* fungsi gelombang orde nol yang benar.

Bagaimana kita bisa memilih fungsi gelombang orde nol yang benar sebelumnya dan dengan demikian menyederhanakan persamaan sekuler? Misalkan ada operator $\hat{A}$ yang komut (commute) dengan $\hat{H}^0$ dan $\hat{H}'$. Maka kita dapat memilih fungsi tak terpengaruh sebagai fungsi eigen dari $\hat{A}$. Karena $\hat{A}$ komut dengan $\hat{H}'$, pilihan fungsi tak terpengaruh ini akan membuat integral H'_{ij} menjadi nol jika $\psi_i^{(0)}$ dan $\psi_j^{(0)}$ memiliki nilai eigen $\hat{A}$ yang berbeda. Jika nilai eigen $\hat{A}$ untuk $\psi_1^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}$ semuanya berbeda, determinan sekuler akan berbentuk diagonal.

7 Perlakuan Perturbasi pada Keadaan Tereksitasi Pertama Helium

Kita sekarang merawat keadaan tereksitasi terendah He. Energi tak terperturbasi diberikan oleh (9.48). Keadaan tereksitasi tak terperturbasi terendah memiliki $n_1 = 1, n_2 = 2$ atau $n_1 = 2, n_2 = 1$. Substitusi ke (9.48) memberikan

$$E^{(0)} = -\frac{5Z^2}{8} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = -5(13.606 \text{ eV}) = -68.03 \text{ eV}$$

Tingkat energi ini memiliki degenerasi delapan kali lipat. Delapan fungsi gelombang tak terperturbasi adalah:

$$\begin{aligned}\psi_1^{(0)} &= 1s(1)2s(2), & \psi_2^{(0)} &= 2s(1)1s(2) \\ \psi_3^{(0)} &= 1s(1)2p_x(2), & \psi_4^{(0)} &= 2p_x(1)1s(2) \\ \psi_5^{(0)} &= 1s(1)2p_y(2), & \psi_6^{(0)} &= 2p_y(1)1s(2) \\ \psi_7^{(0)} &= 1s(1)2p_z(2), & \psi_8^{(0)} &= 2p_z(1)1s(2)\end{aligned}$$

Karena tingkat tak terperturbasi ini degenerasi, kita harus menyelesaikan persamaan sekuler 8×8 . Namun, banyak elemen matriks H'_{ij} adalah nol karena pertimbangan paritas (simetri). Sebagai contoh, $H'_{13} = \langle 1s(1)2s(2) | \hat{H}' | 1s(1)2p_x(2) \rangle = 0$ karena integran adalah fungsi ganjil.

Setelah menyederhanakan, determinan sekuler 8×8 menjadi **blok-diagonal**, terdiri dari empat blok determinan 2×2 . Blok pertama (melibatkan ψ_1 dan ψ_2) adalah

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{12} & H'_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Kita dapat menunjukkan bahwa $H'_{11} = H'_{22}$. Kita definisikan **integral Coulomb** J_{1s2s} dan **integral pertukaran (exchange)** K_{1s2s} :

$$\begin{aligned}H'_{11} &= J_{1s2s} = \iint [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ H'_{12} &= K_{1s2s} = \iint 1s(1)2s(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} 2s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2\end{aligned}$$

Persamaan sekuler (9.95) menjadi

$$\begin{vmatrix} J_{1s2s} - E^{(1)} & K_{1s2s} \\ K_{1s2s} & J_{1s2s} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$(J_{1s2s} - E^{(1)})^2 = (K_{1s2s})^2$$

Akar-akarnya adalah

$$E_1^{(1)} = J_{1s2s} - K_{1s2s}, \quad E_2^{(1)} = J_{1s2s} + K_{1s2s}$$

Fungsi gelombang orde nol yang benar yang sesuai adalah

$$\phi_1^{(0)} = 2^{-1/2}(\psi_1^{(0)} - \psi_2^{(0)}) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$$

$$\phi_2^{(0)} = 2^{-1/2}(\psi_1^{(0)} + \psi_2^{(0)}) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]$$

Tiga blok determinan 2×2 lainnya (untuk $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) identik satu sama lain karena simetri. Masing-masing memiliki bentuk

$$\begin{vmatrix} J_{1s2p} - E^{(1)} & K_{1s2p} \\ K_{1s2p} & J_{1s2p} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

dengan akar

$$E^{(1)} = J_{1s2p} - K_{1s2p} \quad (\text{degenerasi 3 kali lipat})$$

$$E^{(1)} = J_{1s2p} + K_{1s2p} \quad (\text{degenerasi 3 kali lipat})$$

Fungsi gelombang orde nol yang benar memiliki bentuk simetris dan antisimetris yang serupa, misalnya $\phi_3^{(0)} = 2^{-1/2}[1s(1)2p_x(2) - 1s(2)2p_x(1)]$.

Tolakan elektrostatis $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$ telah memecah sebagian degenerasi. Tingkat tak terganggu 8-kali lipat telah terpecah menjadi dua tingkat non-degenerasi (dari konfigurasi $1s2s$) dan dua tingkat 3-kali lipat (dari konfigurasi $1s2p$).

[Gambar 9.3 di sini: Tingkat tereksitasi pertama atom helium (hanya orde pertama).]

Gambar 3: Tingkat tereksitasi pertama atom helium, hanya menunjukkan $E^{(0)} + E^{(1)}$.

Perhitungan numerik menunjukkan $J_{1s2s} = 11.42$ eV, $K_{1s2s} = 1.19$ eV, $J_{1s2p} = 13.21$ eV, dan $K_{1s2p} = 0.93$ eV. Dengan $E^{(0)} = -68.03$ eV, kita dapatkan empat tingkat energi:

$$E(1s2s, \text{antisimetris}) = -68.03 + 11.42 - 1.19 = -57.8 \text{ eV}$$

$$E(1s2s, \text{simetris}) = -68.03 + 11.42 + 1.19 = -55.4 \text{ eV}$$

$$E(1s2p, \text{antisimetris}) = -68.03 + 13.21 - 0.93 = -55.75 \text{ eV}$$

$$E(1s2p, \text{simetris}) = -68.03 + 13.21 + 0.93 = -53.9 \text{ eV}$$

[Gambar 9.4 di sini: Energi tingkat tereksitasi pertama helium termasuk koreksi orde tinggi.]

Gambar 4: $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)}$ untuk tingkat tereksitasi pertama helium. Ini menunjukkan urutan tingkat yang benar, tidak seperti aproksimasi orde pertama.

Perhitungan orde pertama (Gambar 9.3) secara keliru menempatkan salah satu tingkat $1s2p$ di bawah tingkat $1s2s$ yang lebih tinggi. Perhitungan orde yang lebih tinggi (Gambar 9.4) memperbaiki ini dan menunjukkan bahwa kedua tingkat $1s2s$ terletak di bawah kedua tingkat $1s2p$. Ini karena elektron $2s$ menembus (penetrate) orbital $1s$ lebih efektif daripada elektron $2p$, sehingga mengalami shielding (pelindungan) yang lebih lemah dan energi yang lebih rendah (lebih negatif).

8 Teori Perturbasi Gayut Waktu

Dalam spektroskopi, kita memulai dengan sistem dalam keadaan stasioner, memaparkannya pada radiasi elektromagnetik (cahaya), dan mengamati apakah sistem telah melakukan transisi ke keadaan stasioner lain. Radiasi menghasilkan suku energi potensial

yang bergantung waktu dalam Hamiltonian, $\hat{H}'(t)$. Persamaan Schrödinger yang tidak bergantung waktu untuk masalah tak terperturbasi adalah

$$\hat{H}^0 \psi_k^0 = E_k^0 \psi_k^0$$

Persamaan Schrödinger yang bergantung waktu di hadapan radiasi adalah

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}^0 + \hat{H}') \Psi$$

Solusi umum untuk Ψ dapat diekspansikan dalam basis lengkap fungsi $\Psi_k^0 = \exp(-iE_k^0 t/\hbar) \psi_k^0$:

$$\Psi = \sum_k b_k(t) \exp(-iE_k^0 t/\hbar) \psi_k^0$$

Koefisien $b_k(t)$ sekarang bergantung waktu (tidak seperti kasus $\hat{H}' = 0$). Substitusi (9.116) ke (9.113) menghasilkan persamaan untuk koefisien $b_m(t)$:

$$\frac{db_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k b_k \exp[i(E_m^0 - E_k^0)t/\hbar] \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle$$

Misalkan pada $t = 0$, sistem berada dalam keadaan stasioner n . Maka kondisi awalnya adalah $b_n(0) = 1$ dan $b_k(0) = 0$ untuk $k \neq n$, atau

$$b_k(0) = \delta_{kn}$$

Jika $\hat{H}'$ kecil, kita dapat membuat aproksimasi dengan mengganti b_k di sisi kanan (9.117) dengan nilai awalnya (9.118). Ini memberikan

$$\frac{db_m}{dt} \approx -\frac{i}{\hbar} \exp[i(E_m^0 - E_n^0)t/\hbar] \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

Integrasi dari $t = 0$ hingga $t = t'$ memberikan

$$b_m(t') \approx \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \exp[i(E_m^0 - E_n^0)t/\hbar] \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle dt$$

Setelah perturbasi berhenti pada t' , Ψ adalah superposisi dari keadaan stasioner. Probabilitas bahwa pengukuran energi akan menghasilkan nilai E_m^0 adalah $|b_m(t')|^2$. Ini adalah probabilitas transisi dari keadaan n ke keadaan m .

9 Interaksi Radiasi dan Materi

Kita sekarang mempertimbangkan interaksi atom dengan radiasi elektromagnetik. Kita hanya akan mempertimbangkan interaksi medan listrik $\mathcal{E}$ dari radiasi. Untuk gelombang terpolarisasi-bidang dalam arah x , perturbasi adalah $\hat{H}'(t) = -\mathcal{E}_x \sum_i Q_i x_i$. Medan listrik berosilasi sebagai $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_0 \sin(\omega t)$, di mana $\omega = 2\pi\nu$. Mensubstitusikan ini ke (9.120) dan mendefinisikan $\omega_{mn} \equiv (E_m^0 - E_n^0)/\hbar$, kita dapatkan

$$b_m(t') \approx \delta_{mn} + \frac{\mathcal{E}_0}{2\hbar i} \langle \psi_m^0 | \sum_i Q_i x_i | \psi_n^0 \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t'} - 1}{\omega_{mn} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t'} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right]$$

Untuk $m \neq n$, probabilitas transisi $|b_m(t')|^2$ menjadi signifikan ketika salah satu penyebut mendekati nol.

- **Absorpsi (Penyerapan):** Jika $\omega_{mn} \approx \omega$, maka $E_m^0 - E_n^0 \approx \hbar\omega = h\nu$. Sistem bertransisi ke tingkat energi yang lebih tinggi ($E_m^0 > E_n^0$) dengan menyerap foton.
- **Emisi Terstimulasi (Stimulated Emission):** Jika $\omega_{mn} \approx -\omega$, maka $E_n^0 - E_m^0 \approx \hbar\omega = h\nu$. Sistem bertransisi ke tingkat energi yang lebih rendah ($E_m^0 < E_n^0$) dan memancarkan foton.

Probabilitas absorpsi (dan emisi terstimulasi) sebanding dengan

$$|\langle \psi_m^0 | \sum_i Q_i x_i | \psi_n^0 \rangle|^2$$

Kuantitas $\sum_i Q_i x_i$ adalah komponen x dari **operator momen dipol listrik** sistem, $\hat{\mu}_x$. Untuk radiasi tak terpolarisasi, probabilitasnya sebanding dengan $|\langle \psi_m^0 | \hat{\mu} | \psi_n^0 \rangle|^2$. Integral $\mu_{mn} = \langle \psi_m^0 | \hat{\mu} | \psi_n^0 \rangle$ disebut **momen transisi (dipol)**.

Jika $\mu_{mn} = 0$, transisi antara keadaan m dan n dikatakan **terlarang (forbidden)**.

Jika $\mu_{mn} \neq 0$, transisi **diperbolehkan (allowed)**.

Evaluasi momen transisi menghasilkan **aturan seleksi (selection rules)**:

- Partikel dalam kotak 1D: $\Delta n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
- Osilator harmonik: $\Delta v = \pm 1$
- Rotor tegar dua partikel: $\Delta J = \pm 1$

10 Ringkasan

Teori perturbasi non-degenerasi memberikan koreksi orde pertama terhadap energi sebagai $E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$ dan koreksi orde kedua $E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} |\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2 / (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$.

Untuk tingkat degenerasi d -kali lipat, koreksi energi orde pertama $E_n^{(1)}$ dan fungsi gelombang orde nol yang benar $\phi_n^{(0)}$ ditemukan dengan menyelesaikan persamaan sekuler $\det[H'_{mi} - E_n^{(1)}\delta_{mi}] = 0$.

Teori perturbasi gayut waktu menunjukkan bahwa radiasi elektromagnetik dapat menginduksi transisi antar keadaan stasioner m dan n jika frekuensi radiasi ν memenuhi $h\nu \approx |E_m^0 - E_n^0|$ dan momen transisi dipol μ_{mn} tidak nol.

11 Soal-Soal Latihan

- 9.1 Tinjau sistem satu partikel, satu dimensi dengan $V = \infty$ untuk $x < 0$ dan untuk $x > l$ dan $V = C$ untuk $0 \leq x \leq l$ di mana C adalah konstanta. (a) Sketsakan V untuk $c > 0$. (b) Perlakukan sistem sebagai partikel dalam kotak terperturbasi dan temukan $E_n^{(1)}$ untuk keadaan dengan bilangan kuantum n.
- 9.2 (a) Untuk partikel dalam kotak terperturbasi dari Soal 9.1, temukan $E_n^{(2)}$ untuk keadaan dengan bilangan kuantum n. (b) Temukan $\psi_n^{(1)}$ untuk sistem ini.
- 9.3 Untuk osilator anharmonik dengan Hamiltonian (9.3), evaluasi $E^{(1)}$ untuk keadaan tereksitasi pertama, dengan mengambil sistem tak terperturbasi sebagai osilator harmonik. Berapakah $E^{(0)}$?

- 9.4** Tinjau sistem satu partikel, satu dimensi dengan energi potensial $V = V_0$ untuk $\frac{1}{4}l < x < \frac{3}{4}l$, $V = 0$ untuk $0 \leq x \leq \frac{1}{4}l$ dan $\frac{3}{4}l \leq x \leq l$, dan $V = \infty$ di tempat lain, di mana $V_0 = \hbar^2/ml^2$. Perlakukan sistem sebagai partikel dalam kotak terperturbasi. (a) Temukan koreksi energi orde pertama untuk keadaan stasioner umum dengan bilangan kuantum n . (b) Untuk keadaan dasar dan keadaan tereksitasi pertama, bandingkan $E^{(0)} + E^{(1)}$ dengan energi sebenarnya.
- 9.5** Untuk partikel dalam kotak terperturbasi dari Soal 9.4, jelaskan (tanpa melakukan perhitungan) mengapa kita mengharapkan $E^{(1)}$ menjadi yang terbesar untuk keadaan $n = 1$.
- 9.6** Untuk partikel dalam kotak terperturbasi dari Soal 9.4, temukan koreksi orde pertama terhadap fungsi gelombang dari keadaan stasioner dengan bilangan kuantum n .
- 9.10** Benar atau salah? Koreksi orde kedua $E^{(2)}$ terhadap energi keadaan dasar tidak pernah positif.
- 9.11** Untuk osilator anharmonik dengan $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3$, ambil $\hat{H}'$ sebagai cx^3 . (a) Temukan $E^{(1)}$ untuk keadaan dengan bilangan kuantum v . (b) Temukan $E^{(2)}$ untuk keadaan dengan bilangan kuantum v .
- 9.12** Hitung energi keadaan dasar H^- yang diprediksi oleh fungsi uji (9.56) (dengan $Z = 1$). Bandingkan hasilnya dengan energi keadaan dasar atom hidrogen, -13.60 eV, dan tunjukkan bahwa fungsi variasi sederhana ini (secara keliru) menunjukkan H^- tidak stabil terhadap ionisasi.
- 9.13** Ada lebih dari satu cara untuk membagi Hamiltonian $\hat{H}$ menjadi bagian tak terperturbasi $\hat{H}^0$ dan perturbasi $\hat{H}'$. Pertimbangkan cara pembagian Hamiltonian atom helium berikut:
- $$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - (Z - \frac{5}{16})\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - (Z - \frac{5}{16})\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$
- $$\hat{H}' = -(\frac{5}{16})\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - (\frac{5}{16})\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$
- Apakah fungsi gelombang tak terperturbasi? Hitung $E^{(0)}$ dan $E^{(1)}$ untuk keadaan dasar.
- 9.17** Hitung $\langle r_1 \rangle$ untuk fungsi uji helium (9.56).
- 9.18** Suatu sistem tak terperturbasi tertentu memiliki tingkat energi degenerasi ganda di mana integral perturbasi memiliki nilai $H'_{11} = 4b$, $H'_{12} = 2b$, $H'_{22} = 6b$. (a) Dalam suku b , temukan nilai $E^{(1)}$ untuk sistem terperturbasi. (b) Temukan fungsi gelombang orde nol yang benar yang ternormalisasi.
- 9.22** (a) Untuk partikel dalam kotak persegi panjang $l \times l$, tuliskan fungsi gelombang dan tingkat energinya. (b) Jika sistem (a) diperturbasi oleh $\hat{H}' = b$ untuk $\frac{1}{4}l \leq x \leq \frac{3}{4}l$ dan $\frac{1}{4}l \leq y \leq \frac{3}{4}l$, temukan $E^{(1)}$ untuk keadaan dasar. Untuk tingkat energi tereksitasi pertama, temukan nilai $E^{(1)}$ dan fungsi gelombang orde nol yang benar.
- 9.23** Untuk atom hidrogen yang diperturbasi oleh medan listrik seragam terapan dalam arah z , Hamiltonian perturbasi adalah $\hat{H}' = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r \cos\theta$. Tinjau efek $\hat{H}'$ pada tingkat energi $n = 2$, yang degenerasi empat kali lipat. Gunakan fakta bahwa $\hat{H}'$ komut dengan $\hat{L}_z$ untuk menyederhanakan determinan sekuler. Evaluasi integral yang tidak nol, dan temukan koreksi energi orde pertama dan fungsi gelombang orde nol yang benar.

- 9.26** Untuk helium, tunjukkan bahwa jika kita mengevaluasi $\langle e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12} \rangle$ menggunakan fungsi orde nol yang *salah* $1s(1)2s(2)$ atau $1s(2)2s(1)$, kita dapatkan J_{1s2s} dalam setiap kasus. Sekarang tunjukkan bahwa ketika kita menggunakan fungsi yang *benar* (9.103) dan (9.104), kita dapatkan $J_{1s2s} \pm K_{1s2s}$.
- 9.28** Evaluasi $\langle \psi_m^0 | Qx | \psi_n^0 \rangle$ untuk partikel dalam kotak satu dimensi.
- 9.29** Temukan aturan seleksi untuk partikel bermuatan dalam kotak tiga dimensi yang terpapar radiasi tak terpolarisasi.
- 9.31** Benar atau salah: (a) Setiap kombinasi linear dari solusi persamaan Schrödinger yang bergantung waktu adalah solusi dari persamaan ini. (b) Setiap kombinasi linear dari solusi persamaan Schrödinger yang tidak bergantung waktu adalah solusi dari persamaan ini. (c) Rumus perturbasi non-degenerasi $E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle$ hanya berlaku untuk keadaan dasar.

Daftar Pustaka

Bagian ini menyajikan literatur internasional yang relevan dan fundamental untuk studi lebih lanjut mengenai teori perturbasi dan mekanika kuantum.

Pustaka

- [1] Griffiths, D. J., Schroeter, D. F. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics* (3rd ed.). Cambridge University Press.
- [2] Sakurai, J. J., Napolitano, J. (2020). *Modern Quantum Mechanics* (3rd ed.). Cambridge University Press.
- [3] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloë, F. (2019). *Quantum Mechanics* (2nd ed., 2-volume set). Wiley-VCH.
- [4] Levine, I. N. (2016). *Quantum Chemistry* (7th ed.). Pearson.
- [5] Hylleraas, E. A. (1929). Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Zeitschrift für Physik*, 54(5-6), 347–366.
- [6] Pekeris, C. L. (1959). Ground State of Two-Electron Atoms. *Physical Review*, 115(5), 1216–1221.
- [7] Scherr, C. W., Knight, R. E. (1963). Perturbation-Theory $1/Z$ Expansion for the Ground State of Three- to Ten-Electron Isoelectronic Sequences. *Reviews of Modern Physics*, 35(2), 436–442.
- [8] Eyring, H., Walter, J., Kimball, G. E. (1944). *Quantum Chemistry*. John Wiley & Sons.
- [9] Dalgarno, A. (1963). Sum Rules and Atomic Structure. *Reviews of Modern Physics*, 35(3), 522–525.