Catatan Mekanika Kuantum 2

Teori Perturbasi Tak Bergantung Waktu (lanjutan)

Acuan Gasiorowicz, *Quantum Physics* Ed. 3, Bab 11, Subbab 3

Di sini kita lihat salah satu aplikasi teori perturbasi tak bergantung waktu, baik tanpa maupun dengan kasus degenerasi. Kita perhatikan fenomena pecahnya tingkat-tingkat energi atom hidrogen ketika diberi usikan medan listrik luar. Pecahnya tingkat-tingkat energi atom dan molekul akibat interaksi dengan medan listrik luar dikenal dengan efek Stark.

C. Efek Stark pada atom hidrogen

Hamiltonian H_0 atom hidrogen diberikan sebagai berikut:

$$H_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\,, \tag{1}$$

dengan μ massa tereduksi atom hidrogen (sebuah sistem yang terdiri dari satu inti atom dan satu elektron) dan e muatan elementer.[1] Keadaan eigen dan tingkat energi atom hidrogen berturut-turut dinyatakan dengan $|\phi_{nlm}\rangle$ dan $E_n^{(0)}$. Medan listrik konstan $\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\hat{\mathbf{z}}$ diberikan pada atom hidrogen, sehingga mengusik atom hidrogen, dengan potensial usikan:[2]

$$\lambda H_1 = e\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r} = e\mathcal{E}\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{r} = e\mathcal{E}z\,. \tag{3}$$

Di sini $e\mathcal{E}$ berperan sebagai λ, yang menyatakan orde pendekatan (atau disebut juga orde perturbasi), sehingga $H_1 = z$.

1. Efek Stark pada keadaan dasar (*ground state*):

[1] Hamiltonian H_0 di Eq. (1) merupakan hamiltonian paling sederhana untuk atom hidrogen, yaitu belum dikoreksi oleh beberapa faktor. Atom hidrogen dengan hamiltonian yang lebih riil akan kita pelajari kemudian, dengan menerapkan teori perturbasi.

[2] Diambil hanya interaksi medan listrik dengan elektron, mengingat inti atom sangat jauh lebih berat dari elektron, sehingga efek gaya Coulomb pada inti atom jauh lebih kecil:

$$\mathbf{F} = -e\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\boldsymbol{\nabla}V \to V = \lambda H_1 = \int d\mathbf{r}\cdot e\boldsymbol{\mathcal{E}} = e\boldsymbol{\mathcal{E}}\cdot\int d\mathbf{r} = e\boldsymbol{\mathcal{E}}\cdot\mathbf{r}\,,\ (\boldsymbol{\mathcal{E}}\,\text{konstan}). \tag{2}$$

Dapat juga dilihat inti atom dan elektron membentuk dipol, dengan momen dipol $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ (tanda negatif diberikan, karena $\mathbf{r}$ menyatakan posisi yang diukur dari inti atom ke elektron, berarti dari muatan positif ke muatan negatif, berlawanan dengan definisi yang dipakai untuk menyatakan arah momen dipol listrik, yaitu dari muatan negatif ke muatan positif). Interaksi medan listrik $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ dan momen dipol $\mathbf{d}$ memberikan potensial $V = \lambda H_1 = -\mathbf{d}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}} = e\mathcal{E}z$.

Pada keadaan dasar $|\phi_{100}\rangle$ tidak ada degenerasi. Pergeseran energi orde pertama $\Delta E_1^{(1)}$ dihitung sebagai berikut dan diperoleh sama dengan nol, karena H_1 bersifat antisimetrik (fungsi ganjil dalam z):

$$\Delta E_1^{(1)} = \langle\phi_{100}|\lambda H_1|\phi_{100}\rangle = e\mathcal{E}\langle\phi_{100}|z|\phi_{100}\rangle = e\mathcal{E}\langle z\rangle = 0\,. \tag{4}$$

Potensial usikan λH_1 di Eq. (3) dapat dilihat sebagai perubahan energi akibat interaksi medan listrik $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ dan momen dipol $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$, yaitu $-\mathbf{d}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}} = e\mathcal{E}z$. Bahwa diperoleh $\Delta E_1^{(1)} = 0$, ini berarti atom hidrogen pada keadaan dasar tidak memiliki momen dipol permanen. Kita lihat lebih detil, bahwa $\Delta E_1^{(1)}$ dihitung menurut Eq. (4), karena pada keadaan ini tidak ada degenerasi (jika ada degenerasi, $\Delta E_1^{(1)}$ dihitung dengan cara berbeda), sehingga diperoleh $\Delta E_1^{(1)} \propto \langle z\rangle = 0$, yang berarti tidak ada momen dipol permanen. Dengan demikian, dapat ditarik kesimpulan umum bahwa, bukan hanya atom hidrogen, namun sembarang sistem pada keadaan tidak ada degenerasi tidak dapat memiliki momen dipol permanen. Kesimpulan ini dapat juga dinyatakan sebaliknya, apabila diamati bahwa sebuah sistem pada suatu keadaan, termasuk keadaan dasar, memiliki momen dipol permanen, maka dapat dinyatakan bahwa pada keadaan sistem tersebut terdapat degenerasi.[3]

Karena efek usikan medan listrik tidak muncul pada perturbasi orde pertama, $\Delta E_1^{(1)} = 0$, maka kita lihat pergeseran energi orde ke-2:

$$\Delta E_1^{(2)} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{nlm\neq 100} \frac{|\langle\phi_{100}|z|\phi_{nlm}\rangle|^2}{\left(E_1^{(0)} - E_n^{(0)}\right)} + e^2\mathcal{E}^2 \sum_k \frac{|\langle\phi_{100}|z|\phi_k\rangle|^2}{\left(E_1^{(0)} - E_k^{(0)}\right)}\,,\quad \left(E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}\right). \tag{7}$$

[3] Degenerasi dapat saja ditimbulkan oleh perbedaan paritas, sehingga keadaan sistem itu dinyatakan sebagai kombinasi dua keadaan dengan paritas berlawanan, tapi memiliki energi sama:

$$|\psi\rangle = \alpha|\psi_+\rangle + \beta|\psi_-\rangle\,, \tag{5}$$

dan dengan keadaan $|\psi\rangle$ seperti di Eq. (5) diperoleh $\Delta E^{(1)} \propto \langle z\rangle \neq 0$, yang berarti terdapat momen dipol permanen:

$$\begin{aligned}
\langle z\rangle &= \left(\alpha^*\langle\psi_+| + \beta^*\langle\psi_-|\right) z \left(\alpha|\psi_+\rangle + \beta|\psi_-\rangle\right)\\
&= |\alpha|^2\langle\psi_+|z|\psi_+\rangle + \alpha^*\beta\langle\psi_+|z|\psi_-\rangle + \beta^*\alpha\langle\psi_-|z|\psi_+\rangle + |\beta|^2\langle\psi_-|z|\psi_-\rangle\\
&= |\alpha|^2\langle z\rangle + \alpha^*\beta\langle\psi_+|z|\psi_-\rangle + \beta^*\alpha\langle\psi_-|z|\psi_+\rangle + |\beta|^2\langle z\rangle\\
&= \alpha^*\beta\langle\psi_+|z|\psi_-\rangle + \beta^*\alpha\langle\psi_-|z|\psi_+\rangle\,.
\end{aligned} \tag{6}$$

Apabila $|\psi_+\rangle$ dan $|\psi_-\rangle$ berbeda energi hanya sangat sedikit saja, ϵ, maka sesungguhnya tidak ada degenerasi, namun karena ϵ sangat kecil seolah-olah pada sistem terdapat degenerasi pada keadaan $|\psi\rangle$. Karena itu, efek usikan dihitung dengan teori perturbasi untuk kasus degenerasi. Dapat saja usikan itu kecil dan sedemikian, sehingga efeknya hanya membuat energi keadaan $|\psi_+\rangle$ dan $|\psi_-\rangle$ tepat terpisahkan sebesar ϵ. Dengan kata lain, usikan atau perturbasi itu menghilangkan degenerasi. Jika usikan itu cukup besar, diperoleh pergeseran energi yang sangat besar dibandingkan dengan ϵ, sehingga energi keadaan $|\psi_+\rangle$ dan $|\psi_-\rangle$ tetap tak terbedakan, keadaan $|\psi\rangle$ tetap tampak sebagai keadaan dengan degenerasi. Sehubungan dengan efek Stark, dalam hal ini sistem pada keadaan $|\psi\rangle$ dapat digambarkan sebagai sistem dengan momen dipol permanen.

Spektrum energi atom hidrogen mencakup daerah dengan nilai diskrit untuk keadaan terikat (*bound state*) dan juga nilai kontinyu untuk keadaan tak terikat (*continuum state*). Dengan demikian, Eq. (7) terdiri dari dua suku sumasi. Suku sumasi kedua untuk spektrum kontinyu, dengan energi keadaan bebas bergantung pada k. Persamaan (7) dihitung dengan pendekatan saja, karena perhitungan eksaknya rumit. Pertama-tama, kedua suku sumasi di Eq (7) kita tuliskan menjadi satu, yaitu:

$$\Delta E_1^{(2)} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{E\neq E_1^{(0)}} \frac{|\langle\phi_{100}|z|\phi_E\rangle|^2}{\left(E_1^{(0)} - E\right)} \,. \tag{8}$$

Semua penyebut di Eq. (7) bernilai negatif, karena $E_1^{(0)}$ energi terendah, jadi:

$$-\Delta E_1^{(2)} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{E\neq E_1^{(0)}} \frac{|\langle\phi_{100}|z|\phi_E\rangle|^2}{\left(E - E_1^{(0)}\right)} \,. \tag{9}$$

Karena $E - E_1^{(0)} \geqslant E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$, maka:

$$-\Delta E_1^{(2)} \leqslant \frac{e^2\mathcal{E}^2}{\left(E_2^{(0)} - E_1^{(0)}\right)} \sum_{E\neq E_1^{(0)}} |\langle\phi_{100}|z|\phi_E\rangle|^2 \,. \tag{10}$$

Ingat bahwa $\langle\phi_{100}|z|\phi_{100}\rangle = 0$, sehngga sumasi di Eq. (10) dapat menyertakan juga $E_1^{(0)}$:

$$-\Delta E_1^{(2)} \leqslant \frac{e^2\mathcal{E}^2}{\left(E_2^{(0)} - E_1^{(0)}\right)} \sum_{E} |\langle\phi_{100}|z|\phi_E\rangle|^2 \,. \tag{11}$$

Keadaan eigen atom hidrogen memiliki relasi kekomplitan (*completeness relation*) sebagai berikut:

$$\sum_E |\phi_E\rangle\langle\phi_E| = 1 \ , \ (E \,\text{mencakup daerah nilai diskrit dan kontinyu}) \,, \tag{12}$$

sehingga diperoleh:

$$\sum_E |\langle\phi_{100}|z|\phi_E\rangle|^2 = \sum_E \langle\phi_{100}|z|\phi_E\rangle\langle\phi_E|z|\phi_{100}\rangle = \langle\phi_{100}|z^2|\phi_{100}\rangle \,. \tag{13}$$

Keadaan dasar $|\phi_{100}\rangle$ memiliki simetri bola, sehingga:

$$\begin{aligned}
&\langle\phi_{100}|x^2|\phi_{100}\rangle = \langle\phi_{100}|y^2|\phi_{100}\rangle = \langle\phi_{100}|z^2|\phi_{100}\rangle \\
\to\ &\langle\phi_{100}|r^2|\phi_{100}\rangle = \langle\phi_{100}|x^2+y^2+z^2|\phi_{100}\rangle = 3\langle\phi_{100}|z^2|\phi_{100}\rangle \\
\to\ &\langle\phi_{100}|z^2|\phi_{100}\rangle = \frac{1}{3}\langle\phi_{100}|r^2|\phi_{100}\rangle = a_0^2 \ , \ (a_0 = \text{ radius Bohr}) \,.
\end{aligned} \tag{14}$$

Sesuai energi atom hidrogen, diperoleh:

$$E_2^{(0)} - E_1^{(0)} = -\frac{1}{2}\mu c^2\alpha^2 \left(\frac{1}{4} - 1\right) = \frac{3}{8}\mu c^2\alpha^2 \,, \tag{15}$$

sehingga:

$$-\Delta E_1^{(2)} \leqslant \frac{8e^2\mathcal{E}^2 a_0^2}{3\mu c^2\alpha^2} = \frac{8}{3}4\pi\epsilon_0\mathcal{E}^2 a_0^3 \ , \ \left(a_0 = \frac{\hbar}{\mu c\alpha} \ , \ \frac{e^2}{\hbar c\alpha} = 4\pi\epsilon_0\right) . \tag{16}$$

Dapat diperiksa (contoh, gunakan rumus Coulomb) bahwa $4\pi\epsilon_0\mathcal{E}^2$ memiliki dimensi rapat energi (energi / volume). Jadi, mengingat a_0 memiliki dimensi panjang, dapat dinyatakan:

$$-\Delta E_1^{(2)} \propto 4\pi\epsilon_0\mathcal{E}^2 a_0^3 \to -\Delta E_1^{(2)} = konstanta \times 4\pi\epsilon_0\mathcal{E}^2 a_0^3 \, . \tag{17}$$

Dari suatu perhitungan eksak diperoleh $konstanta = 9/4$.

2. Efek Stark pada keadaan $n = 2$:

   Pada keadaan $n = 2$, sebut saja $|\phi_2\rangle$, terdapat degenerasi 4 lipatan (*4-fold degeneracy*). Ada 4 keadaan dengan energi sama, yaitu $|\phi_{200}\rangle$, $|\phi_{211}\rangle$, $|\phi_{210}\rangle$, $|\phi_{21,-1}\rangle$. Dengan demikian, $|\phi_2\rangle$ dinyatakan sebagai kombinasi linier keenpat keadaan tersebut (lihat Eq. (53) dalam catatan sebelum ini / catatan ke-6):

$$|\phi_2\rangle = \sum_{lm} \alpha_{lm}|\phi_{2lm}\rangle \, . \tag{18}$$

   Menurut teori perturbasi dengan kasus degenerasi, untuk mendapatkan pergeseran energi orde pertama kita harus menyelesaikan persamaan nilai eigen berikut:

$$\sum_{l'm'} \langle\phi_{2lm}|z|\phi_{2l'm'}\rangle\alpha_{l'm'} = E_2^{(1)}\alpha_{lm} \, , \tag{19}$$

   yang dalam bentuk matriks diberikan sebagai berikut:

$$\begin{pmatrix} \langle\phi_{200}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{200}|z|\phi_{211}\rangle & \langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle & \langle\phi_{200}|z|\phi_{21-1}\rangle \\ \langle\phi_{211}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{211}|z|\phi_{211}\rangle & \langle\phi_{211}|z|\phi_{210}\rangle & \langle\phi_{211}|z|\phi_{21-1}\rangle \\ \langle\phi_{210}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{210}|z|\phi_{211}\rangle & \langle\phi_{210}|z|\phi_{210}\rangle & \langle\phi_{210}|z|\phi_{21-1}\rangle \\ \langle\phi_{21-1}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{21-1}|z|\phi_{211}\rangle & \langle\phi_{21-1}|z|\phi_{210}\rangle & \langle\phi_{21-1}|z|\phi_{21-1}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{11} \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{1-1} \end{pmatrix} = E_2^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{11} \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{1-1} \end{pmatrix} . \tag{20}$$

   Kita lihat bahwa $H_1 = z$ komut dengan $\hat{L}_z$ tapi tidak dengan $\hat{\mathbf{L}}^2$,[4] sehingga $|\phi_{2lm}\rangle$ juga merupakan keadaan eigen $H_1 = z$ dan matriks z bersifat diagonal dalam m:

$$\langle\phi_{2lm}|z|\phi_{2l'm'}\rangle = \langle\phi_{2lm}|z|\phi_{2l'm}\rangle\delta_{mm'} \, . \tag{21}$$

   Dengan kata lain, z hanya menghubungkan dua keadaan dengan nilai m yang sama. Dengan demikian, Eqs. (19) dan (20) tereduksi menjadi:

$$\sum_{l'} \langle\phi_{2lm}|z|\phi_{2l'm}\rangle\alpha_{l'm} = E_2^{(1)}\alpha_{lm} \tag{22}$$

$$\begin{pmatrix} \langle\phi_{200}|z|\phi_{200}\rangle & 0 & \langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle & 0 \\ 0 & \langle\phi_{211}|z|\phi_{211}\rangle & 0 & 0 \\ \langle\phi_{210}|z|\phi_{200}\rangle & 0 & \langle\phi_{210}|z|\phi_{210}\rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle\phi_{21-1}|z|\phi_{21-1}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{11} \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{1-1} \end{pmatrix} = E_2^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{11} \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{1-1} \end{pmatrix} . \tag{23}$$

[4] $[z, \hat{L}_z] = [z, x\hat{p}_y - y\hat{p}_x] = 0$ dan $[z, \hat{\mathbf{L}}^2] = [z, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2] = [z, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2] \neq 0$

Keadaan $|\phi_{2lm}\rangle$ memiliki paritas $(-1)^l$ (ingat kuliah Mekanika Kuantum 1 tentang prinsip eksklusi dan problem 2 partikel (Gasiorowicz Section 13-4), atau ingat sifat fungsi harmonik bola $Y_{lm}(\theta,\phi)$) dan z memiliki paritas negatif (antisimetrik jika dicerminkan terhadap pusat koordinat), sehingga $z|\phi_{2l'm}\rangle$ pada Eq. (22) menghasilkan keadaan dengan paritas $-(-1)^{l'} = (-1)^{l'\pm1}$, sebut saja keadaan $|\psi_{2\,l'\pm1\,m}\rangle$. Perkalian skalar $|\psi_{2\,l'\pm1\,m}\rangle$ dan $|\phi_{2lm}\rangle$ (atau proyeksi $|\psi_{2\,l'\pm1\,m}\rangle$ pada $|\phi_{2lm}\rangle$) tidak sama dengan nol, apabila keadaan $|\psi_{2\,l'\pm1\,m}\rangle$ dan $|\phi_{2lm}\rangle$ memiliki paritas yang sama:

$$\langle\phi_{2lm}|\psi_{2\,l'\pm1\,m}\rangle = \langle\phi_{2lm}|z|\phi_{2l'm}\rangle \propto \delta_{l\,l'\pm1} \to l \neq l' \,. \tag{24}$$

Jadi, z hanya menghubungkan dua keadaan dengan paritas saling berlawanan, sehingga Eqs. (22) dan (23) tereduksi menjadi:[5]

$$\sum_{l'\neq l}\langle\phi_{2lm}|z|\phi_{2l'm}\rangle\alpha_{l'm} = E_2^{(1)}\alpha_{lm} \tag{25}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle\phi_{210}|z|\phi_{200}\rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{11} \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{1-1} \end{pmatrix} = E_2^{(1)}\begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{11} \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{1-1} \end{pmatrix} . \tag{26}$$

Pada akhirnya, persamaan nilai eigen yang harus diselesaikan adalah:

$$\sum_{l'\neq l}\langle\phi_{2l0}|z|\phi_{2l'0}\rangle\alpha_{l'0} = E_2^{(1)}\alpha_{l0} \,, \tag{27}$$

yang dalam bentuk matriks diberikan sebagai berikut:

$$\begin{pmatrix} 0 & \langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle \\ \langle\phi_{210}|z|\phi_{200}\rangle & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{10} \end{pmatrix} = E_2^{(1)}\begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{10} \end{pmatrix} . \tag{28}$$

Kita hanya perlu menghitung 1 elemen matriks z, yaitu $\langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle = \langle\phi_{210}|z|\phi_{200}\rangle^* = -3a_0$ (lihat Gasiorowicz Eq. (11-44)). Persamaan (28) menjadi:

$$\begin{pmatrix} E_2^{(1)} & 3a_0 \\ 3a_0 & E_2^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{10} \end{pmatrix} = 0 \,. \tag{29}$$

Nilai $E_2^{(1)}$ dihitung dengan menyelesaikan persamaan sekuler sebagai berikut:

$$\begin{vmatrix} E_2^{(1)} & 3a_0 \\ 3a_0 & E_2^{(1)} \end{vmatrix} = E_2^{(1)2} - (3a_0)^2 = 0 \to E_2^{(1)} = \pm 3a_0 \,. \tag{30}$$

Untuk $E_2^{(1)} = 3a_0$ diperoleh dari Eq. (29) keadaan eigen:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{10} \end{pmatrix} = 0 \to \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{10} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} , \tag{31}$$

[5] Perkalian $z|\phi_{200}\rangle$ menghasilkan keadaan dengan paritas negatif (ganjil) dan $m = 0$, sebaliknya perkalian $z|\phi_{210}\rangle$ menghasilkan keadaan dengan paritas positif (genap) dan nilai $m = 0$.

dan untuk $E_2^{(1)} = -3a_0$ diperoleh dari Eq. (29) keadaan eigen:[6]

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{10} \end{pmatrix} = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_{00} \\ \alpha_{10} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{32}$$

Kita rangkum efek Stark pada keadaan $n = 2$ atom hidrogen:

- Untuk $m = \pm 1$, keadaan dan energi tidak berubah. Keadaan dengan $m = \pm 1$ adalah $|\phi_{21,\pm 1}\rangle$, dengan energi sama, yaitu $E_2^{(0)}$, yang berarti masih ada degenerasi 2 lipatan.
- Untuk $m = 0$, tingkat energi pecah menjadi dua dengan pergeseran energi:

$$\Delta E_2^{(2)} = \lambda E_2^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a_0\,, \tag{33}$$

  sehingga celah antara kedua tingkat energi baru adalah $6e\mathcal{E}a_0$. Keadaan dan energi dengan $m = 0$ adalah:

$$\begin{array}{lcl} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\phi_{200}\rangle - |\phi_{210}\rangle\right) & , & E_2^{(0)} + 3e\mathcal{E}a_0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\phi_{200}\rangle + |\phi_{210}\rangle\right) & , & E_2^{(0)} - 3e\mathcal{E}a_0 \end{array}. \tag{34}$$

Beberapa catatan:

- Potensial usikan $\lambda H_1 = e\mathcal{E}z$ tidak komut dengan $\hat{\mathbf{L}}^2$, sehingga hamiltonian baru sistem H juga tidak komut dengan $\hat{\mathbf{L}}^2$. Akibatnya, besar momentum angular orbital l tidak konstan, bukan lagi merupakan konstanta gerak (*constant of motion*), tidak menjadi bilangan kuantum yang baik (*good quantum number*),[7] atom hidrogen terusik tidak lagi bersifat invarian rotasional secara umum. Namun, potensial usikan $\lambda H_1 = e\mathcal{E}z$ komut dengan $\hat{L}_z$, sehingga demikian pula H, maka komponen z momentum angular orbital m masih tetap konstan, merupakan konstanta gerak, bilangan kuantum yang baik,[8] atom hidrogen terusik bersifat invarian terhadap rotasi pada sumbu z saja. Pada kasus ini, potensial usikan menyebabkan adanya satu arah tertentu (*preferred orientation*, *preferred direction*), sehingga atom hidrogen tidak lagi invarian terhadap rotasi pada sembarang sumbu, kecuali pada sumbu sesuai arah tertentu tersebut.

- Dapat dikatakan bahwa jika suatu usikan menyebabkan suatu besaran fisika tidak lagi kekal (*conserved*), maka keadaan eigen hamiltonian H merupakan kombinasi linier keadaan eigen hamiltonian H_0 dengan nilai-nilai berbeda untuk besaran fisika yang tidak lagi kekal tersebut. Pada contoh ini, besaran fisika itu adalah besar momentum angular orbital l, keadaan dengan energi $E_2^{(0)} \pm 3e\mathcal{E}a_0$ merupakan kombinasi linier $|\phi_{200}\rangle$ dan $|\phi_{210}\rangle$.

[6] Penyelesaian persamaan nilai eigen ini sesungguhnya serupa dengan pencarian keadaan dan nilai eigen komponen x operator spin $\frac{1}{2}$, yang telah pernah kita kerjakan.

[7] Pada keadaan $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\phi_{200}\rangle \mp |\phi_{210}\rangle\right)$ nilai l tidak jelas, karena itulah l bukan bilangan kuantum yang baik.

[8] Keadaan-keadaan atom hidrogen terusik memiliki nilai m yang jelas.

- Jika H_0 diagonal, sedangkan λH_1 tidak diagonal, dengan kata lain λH_1 tidak komut dengan H_0, maka tidak mungkin melakukan diagonalisasi hanya pada λH_1 tanpa mengubah H_0. Diagonalisasi harus dilakukan secara keseluruhan pada $H = H_0 + \lambda H_1$. Namun, apabila terdapat degenerasi pada sebagian H_0 (sub-H_0), maka kita dapat melakukan diagonalisasi hanya pada sub-(λH_1) tanpa mengubah sub-H_0. Ini dapat dilakukan, karena sub-H_0 dapat dinyatakan sebagai sebuah nilai dikalikan dengan matriks satu $\hat{1}$, dan matriks satu $\hat{1}$ komut dengan semua operator, termasuk sub-(λH_1). Hal ini ditunjukkan sebagai berikut (sebagai contoh, lihat Eq. (37) dalam catatan sebelum ini / catatan ke-6):

$$
\begin{aligned}
\text{sub-}H_0 = \alpha\hat{1} \rightarrow \hat{U}^{+}\text{sub-}H\hat{U} &= \hat{U}^{+}(\text{sub-}H_0 + \text{sub-}(\lambda H_1))\hat{U} \\
&= \hat{U}^{+}\text{sub-}H_0\hat{U} + \lambda\hat{U}^{+}\text{sub-}H_1\hat{U} \\
&= \alpha\hat{U}^{+}\hat{1}\hat{U} + \lambda\hat{U}^{+}\text{sub-}H_1\hat{U} \\
&= \alpha\hat{U}^{+}\hat{U} + \lambda\hat{U}^{+}\text{sub-}H_1\hat{U} \\
&= \alpha\hat{1} + \lambda\hat{U}^{+}\text{sub-}H_1\hat{U} \\
&= \text{sub-}H_0 + \lambda\hat{U}^{+}\text{sub-}H_1\hat{U}\,. \qquad (35)
\end{aligned}
$$

Untuk keadaan $n = 2$ telah kita hitung efek Stark menggunakan teori perturbasi untuk kasus degenerasi. Bagaimana jika sebetulnya tidak ada degenerasi, khususnya pada keadaan $|\phi_{200}\rangle$ dan $|\phi_{210}\rangle$, bahwa kedua keadaan itu memiliki sedikit perbedaan energi, sebut saja 2Δ:

$$H_0|\phi_{200}\rangle = (E_2^{(0)} - \Delta)|\phi_{200}\rangle \quad \text{dan} \quad H_0|\phi_{210}\rangle = (E_2^{(0)} + \Delta)|\phi_{210}\rangle\,. \qquad (36)$$

Dalam $|\phi_{200}\rangle$ dan $|\phi_{210}\rangle$, matriks hamiltonian H_0 diperoleh sebagai:

$$H_0 = \begin{pmatrix} \langle\phi_{200}|H_0|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{200}|H_0|\phi_{210}\rangle \\ \langle\phi_{210}|H_0|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{210}|H_0|\phi_{210}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_2^{(0)} - \Delta & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} + \Delta \end{pmatrix}, \qquad (37)$$

dan matriks potensial usikan $\lambda H_1 = e\mathcal{E}z$ diperoleh sebagai:

$$\lambda H_1 = e\mathcal{E}\begin{pmatrix} \langle\phi_{200}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{200}|z|\phi_{210}\rangle \\ \langle\phi_{210}|z|\phi_{200}\rangle & \langle\phi_{210}|z|\phi_{210}\rangle \end{pmatrix} = -3e\mathcal{E}a_0\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad (38)$$

sehingga matriks $H = H_0 + \lambda H_1$ diperoleh sebagai:

$$H = \begin{pmatrix} E_2^{(0)} - \Delta & -3e\mathcal{E}a_0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & E_2^{(0)} + \Delta \end{pmatrix}. \qquad (39)$$

Jika E_2 adalah nilai eigen H, E_2 diperoleh dengan menyelesaikan persamaan sekuler sebagai berikut:

$$\begin{vmatrix} E_2^{(0)} - \Delta - E_2 & -3e\mathcal{E}a_0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & E_2^{(0)} + \Delta - E_2 \end{vmatrix} = E_2^2 - 2E_2^{(0)}E_2 + E_2^{(0)2} - \Delta^2 - (3e\mathcal{E}a_0)^2 = 0$$

$$\rightarrow (E_2 - E_2^{(0)})^2 = \Delta^2 + (3e\mathcal{E}a_0)^2$$
$$\rightarrow E_2 - E_2^{(0)} = \pm\sqrt{\Delta^2 + (3e\mathcal{E}a_0)^2}$$
$$\rightarrow E_2 = E_2^{(0)} \pm \sqrt{\Delta^2 + (3e\mathcal{E}a_0)^2}\ . \tag{40}$$

Kita lihat 2 kasus:

1. Jika $\Delta \gg 3e\mathcal{E}a_0$, diperoleh:

$$E_2 = E_2^{(0)} \pm \Delta \left(1 + \frac{(3e\mathcal{E}a_0)^2}{\Delta^2}\right)^{1/2} \simeq E_2^{(0)} \pm \Delta \left(1 + \frac{(3e\mathcal{E}a_0)^2}{2\Delta^2}\right) \simeq E_2^{(0)} \pm \Delta \pm \frac{(3e\mathcal{E}a_0)^2}{2\Delta}\ . \tag{41}$$

   Kita lihat beda energi antara keadaan $|\phi_{200}\rangle$ dan $|\phi_{210}\rangle$ makin besar, gap makin lebar, sebesar $\frac{(3e\mathcal{E}a_0)^2}{\Delta}$. Ini sesuai dengan gambaran perturbasi pada sistem tanpa degenerasi, bahwa sebelum diusik keadaan $|\phi_{200}\rangle$ dan $|\phi_{210}\rangle$ memang sudah memiliki energi berbeda.

2. Jika $\Delta \ll 3e\mathcal{E}a_0$, diperoleh:

$$E_2 = E_2^{(0)} \pm 3e\mathcal{E}a_0\ . \tag{42}$$

   Ini ternyata sesuai dengan hasil perhitungan di Eq. (34), yang merupakan perhitungan perturbasi untuk sistem dengan degenerasi. Jadi, kita dapatkan bahwa meskipun sebuah sistem pada suatu keadaan tidak memiliki degenerasi, bahwa keadaan-keadaannya memiliki beda energi, namun perhitungan perturbasi dengan degenerasi dapat diterapkan pada sistem tersebut, asalkan efek usikan jauh lebih besar dari beda energi keadaan-keadan awal sistem itu sebelum diusik.