



## Studi Energi Hartree-Fock dan Korelasi untuk Keadaan Singlet dan Triplet 1s2s dari Ion Mirip Helium

### *A Study on Hartree-Fock and Correlation Energies for 1s2s Singlet and Triplet States of Helium-Like Ions*

Rizqi Fadli<sup>a\*</sup>, Valerius Evan Ligasetiawan<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto, Indonesia, 53122

<sup>b</sup>Department of Physics and Engineering, University of Strasbourg, Strasbourg, France, 67100.

\*Corresponding author: [rizqi.fadli@unsoed.ac.id](mailto:rizqi.fadli@unsoed.ac.id)

Received 06-03-2025, Revised 13-03-2025, Accepted 30-03-2025, Published 30-03-2025

#### Keywords:

Hartree-Fock;  
Correlation Energy;  
Perturbation.

**ABSTRACT.** In this study, we calculate the energies of the 1s2s singlet and triplet states of an atom with nuclear charge  $Z$  by expressing them as a series expansion in ascending powers of  $1/Z$ . The correlation energy, which represents the difference between the exact and mean-field descriptions of electron interactions, is determined by comparing the results obtained from the perturbation method with those calculated using the Hartree-Fock (HF) method. The Hartree-Fock energies are computed by solving an integro-differential equation, and the associated wave functions are obtained through the application of Laplace transformation techniques. To further support the calculation, the integral expressions for the Hartree-Fock energies per electron state are evaluated numerically using MATLAB. The results show that the correlation energy of the excited states (singlet and triple) is much lower than that of the ground state. Additionally, the correlation energy for the triplet state is lower than for the singlet state, indicating that a simple wave function is sufficient to characterise the triplet excited states.

## PENDAHULUAN

Perhitungan akurat dari tingkat energi atom masih menjadi masalah fundamental dalam mekanika kuantum dan fisika partikel. Pada sistem dengan banyak elektron, interaksi antara elektron-elektron ini mengarah ke efek korelasi yang belum sepenuhnya ditangkap oleh pendekatan medan rata-rata seperti metode Hartree-Fock (HF) [3-11]. Untuk lebih memahami efek-efek ini, maka akan sangat krusial untuk mengembangkan metode sistematis yang mampu mengkuantifikasi ketidaksesuaian antara model sederhana dan deskripsi teoretikal yang lebih lengkap.

Paper ini fokus pada perhitungan energi dari keadaan singlet dan triplet 1s2s dari atom yang dikarakterisasi dengan muatan inti  $Z$ . Energinya diekspansi sebagai deret terhadap suku  $1/Z$ , memberikan kita pemahaman analitis atas bagaimana sifat-sifat elementer berevolusi seiring meningkatnya muatan inti. Lebih jauh lagi, kita mendefinisikan dan menghitung energi korelasi sebagai perbedaan antara energi yang diperoleh menggunakan metode perturbasi dan aproksimasi HF [1,2].

Energi Hartree-Fock sendiri ditentukan dengan menyelesaikan persamaan integro-diferensial, dengan fungsi gelombang terkait diturunkan menggunakan teknik transformasi Laplace [3,4]. Untuk menyelesaikan integral dan menghitung energi Hartree-Fock per keadaan, kita menggunakan metode numerik yang diimplementasikan di MATLAB. Dengan membandingkan hasil perturbasi dan Hartree-Fock, kita ingin menunjukkan seberapa penting korelasi elektron dalam sistem dua-elektron dan mengevaluasi batasan dari metode medan rata-rata.

Penemuan yang ditampilkan di sini memberikan kontribusi terhadap pemahaman yang lebih mendalam dari efek korelasi dalam sistem elementer, memberikan referensi yang bernilai untuk studi teoretis dan komputasi dalam struktur atom dan kuantum di masa depan.

## METODE PENELITIAN

Metode yang digunakan adalah kajian teoretik dan komputasi menggunakan MATLAB. Adapun tahapannya adalah sebagai berikut.

1. Review Metode Perturbasi dalam perhitungan energi elektron tereksitasi
2. Review Metode Hartree-Fock (HF) dalam perhitungan energi elektron tereksitasi



3. Perhitungan integral pada metode Hartree-Fock secara numerik dengan menggunakan MATLAB.
4. Konstruksi Energi Korelasi dengan membandingkan hasil dari metode perturbasi dan metode Hartree-Fock.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengenalan Dan Hasil Metode Perturbasi

Energi korelasi  $E_{corr}$  dari sebuah sistem molekuler didefinisikan sebagai perbedaan antara energi non-relativistik dan energi Hartree-Fock (HF) untuk sistem ini (Löwdin, 1959). Pada kasus sebuah atom dengan bilangan atom  $Z$ , energi diekspansi dengan parameter  $1/Z$  dan kemudian diubah menjadi satuan  $Z^2$  sehingga didapatkan ekspansi dalam bentuk

$$E = Z^2 E_0 + Z E_1 + E_2 + E_3 Z^{-1} + \dots \quad (1)$$

yang mana merupakan energi untuk fungsi gelombang non-relativistik dan fungsi HF.

Dari ekspansi perturbasi ini akan diturunkan energi eksak non-relativistik. Dalam satuan atomik diperoleh persamaan Schrodinger untuk sistem dengan dua elektron dan muatan inti  $Z$  sebagai berikut.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

Dengan menggunakan  $1/Z$  sebagai satuan panjang dan  $Z^2$  sebagai satuan energi, ekspresi di atas dapat diubah ke dalam bentuk

$$\left\{ H_0 + \frac{1}{Z r_{12}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (3)$$

di mana

$$H_0 = H(1) + H(2) \quad (4)$$

dan

$$H(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \quad (5)$$

Lalu kita menganggap  $1/Z r_{12}$  sebagai perturbasi, dan mengasumsikan ekspansi berikut

$$\Psi = \psi_0 + \frac{1}{Z} \psi_1 + \frac{1}{Z^2} \psi_2 + \dots \quad (6)$$

$$E = E_0 + \frac{1}{Z} E_1 + \frac{1}{Z^2} E_2 + \dots \quad (7)$$

dengan kondisi ortonormalitas fungsi gelombang perturbasi (Titchmarsh, 1958)

$$\int \psi_0^2 d\tau = 1$$

$$\int \psi_0 \psi_1 d\tau = 0$$

$$\int (2\psi_0 \psi_2 + \psi_1^2) d\tau = 0 \quad (8)$$

Dari sini kemudian diperoleh beberapa persamaan sebagai berikut dengan membandingkan koefisien dari suku  $1/Z$  sampai seterusnya.

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (9)$$

$$H_0 \psi_1 + \frac{1}{r_{12}} \psi_0 = E_0 \psi_1 + E_1 \psi_0 \quad (10)$$

$$H_0 \psi_2 + \frac{1}{r_{12}} \psi_1 = E_0 \psi_2 + E_1 \psi_1 + E_2 \psi_0 \quad (11)$$

$$H_0 \psi_3 + \frac{1}{r_{12}} \psi_2 = E_0 \psi_3 + E_3 \psi_0 + E_2 \psi_1 + E_1 \psi_2 \quad (12)$$

Persamaan (9) merupakan persamaan yang separabel. Dengan menggunakan hasil standar atom hidrogen untuk kasus triplet dan singlet dalam helium, kita memperoleh

$$\begin{aligned} \psi_0^{(t)} &= \frac{1}{8\pi} \left[ (r_2 - 2) \exp\left(-r_1 - \frac{1}{2}r_2\right) - (r_1 - 2) \exp\left(-\frac{1}{2}r_1 - r_2\right) \right] \\ \psi_0^{(s)} &= \frac{1}{8\pi} \left[ (r_2 - 2) \exp\left(-r_1 - \frac{1}{2}r_2\right) + (r_1 - 2) \exp\left(-\frac{1}{2}r_1 - r_2\right) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

yang berturut-turut adalah fungsi gelombang untuk kasus triplet dan singlet. Dari sini dapat diperoleh energi orde ke-nol

$$E_0^{(s)} = E_0^{(t)} = -\frac{5}{8} \quad (14)$$

Dari persamaan (8) - (12), diperoleh koreksi energi orde pertama, kedua, dan ketiga sebagai berikut.

$$E_1 = \int \psi_0 \frac{1}{r_{12}} \psi_0 d\tau \quad (15)$$

$$E_1^{(s)} = \frac{169}{729}, \quad E_1^{(t)} = \frac{137}{729} \quad (16)$$

$$E_2 = \int \psi_0 \frac{1}{r_{12}} \psi_1 d\tau \quad (17)$$

$$E_3 = \int \psi_1 \left( \frac{1}{r_{12}} - E_1 \right) \psi_1 d\tau \quad (18)$$

Setelah itu, kita perkenalkan fungsional  $y[\psi_1]$  yang nilainya sama dengan  $E_2$  pada keadaan stasioner sebagai berikut.

$$y[\psi_1] = E_2 = \int \left[ -E_1 \psi_0 \psi_1 + \psi_1 \frac{1}{r_{12}} \psi_0 \right] d\tau = \int [\psi_1 H_0 \psi_1 - E_0 \psi_1 \psi_1 - 2E_1 \psi_1 \psi_0 + 2\psi_1 \frac{1}{r_{12}} \psi_0] d\tau \quad (19)$$

Kita dapat memilih fungsi coba  $\psi_1$  sefleksibel mungkin sesuai keinginan kita.

Kemudian akan dilakukan penurunan menggunakan koordinat Hyellaras (Sharma, 1962) agar kita bisa menghindari koordinat angular dan menyelesaikan integral dalam koordinat radial saja. Berikut adalah transformasi koordinatnya.

$$s = r_1 + r_2, t = -r_1 + r_2, u = r_{12} \quad (20)$$

$$d\tau = (r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1)(r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2) = 8\pi^2 r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12} = \pi^2 (s^2 - t^2) u du ds dt - \int \psi \nabla^2 \psi d\tau = \int (\nabla \psi)^2 d\tau \quad (21)$$

$$\nabla_1 \psi_1 = \frac{\partial \psi_1}{\partial r_1} = \frac{\partial \psi_1}{\partial s} - \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial r_1} \frac{\partial \psi_1}{\partial u} \quad (22)$$

$$(\nabla_1 \psi_1)^2 + (\nabla_2 \psi_1)^2 = 2 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial s} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial t} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial u} \right)^2 + \frac{4s(u^2 - t^2)}{u(s^2 - t^2)} \frac{\partial \psi_1}{\partial s} \frac{\partial \psi_1}{\partial u} + \frac{4t(s^2 - u^2)}{u(s^2 - t^2)} \frac{\partial \psi_1}{\partial t} \frac{\partial \psi_1}{\partial u} \quad (23)$$

$$y[\psi_1] = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u \left[ 2 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial s} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial t} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial u} \right)^2 + \frac{4s(u^2 - t^2)}{u(s^2 - t^2)} \frac{\partial \psi_1}{\partial s} \frac{\partial \psi_1}{\partial u} + \frac{4t(s^2 - u^2)}{u(s^2 - t^2)} \frac{\partial \psi_1}{\partial t} \frac{\partial \psi_1}{\partial u} - \frac{4s}{s^2 - t^2} \psi_1^2 + \frac{2\psi_1 \psi_0}{u} - E_0 \psi_1^2 - 2E_1 \psi_0 \psi_1 \right] 2\pi^2 (s^2 - t^2) dt \quad (24)$$

Dari transformasi ini maka akan diperoleh bentuk fungsi gelombang orde ke-0 sebagai berikut.

$$\psi_0^{(t)} = \frac{1}{8\pi} e^{-\frac{3}{4}s} \left[ (s-4) \sinh \frac{t}{4} + t \cosh \frac{t}{4} \right] \quad (25)$$

$$\psi_0^{(s)} = \frac{1}{8\pi} e^{-\frac{3}{4}s} \left[ (s-4) \cosh \frac{t}{4} + t \sinh \frac{t}{4} \right] \quad (26)$$

Dari bentuk di atas, dapat ditebak bentuk fungsi gelombang orde pertama, yaitu

$$\psi_1^{(t)} = \frac{1}{\pi} e^{-\frac{3}{4}s} \left[ (\Sigma c_{lmn} s^l t^{2n} u^m) \sinh \frac{t}{4} + (\Sigma b_{lmn} s^l t^{2n+1} u^m) \cosh \frac{t}{4} \right] \quad (27)$$

$$\psi_1^{(s)} = \frac{1}{\pi} e^{-\frac{3}{4}s} \left[ (\Sigma c_{lmn} s^l t^{2n} u^m) \cosh \frac{t}{4} + (\Sigma b_{lmn} s^l t^{2n+1} u^m) \sinh \frac{t}{4} \right], \quad l, m, n = 0, 1, 2, \dots \quad (28)$$

Dengan menggunakan 12 parameter variasi, persamaan (28) dapat ditulis menjadi

$$\psi_1^{(t)} = \frac{1}{\pi} e^{-\frac{3}{4}s} \left[ (c_1 + c_2 s + c_4 u + c_5 su + c_7 s^2 + c_8 t^2 + c_{10} st^2) \sinh \frac{t}{4} + (c_3 t + c_6 ut + c_9 st + c_{11} s^2 t + c_{12} sut) \cosh \frac{t}{4} \right] \quad (29)$$

$$\psi_1^{(s)} = \frac{1}{\pi} e^{-\frac{3}{4}s} \left[ (c_1 + c_2 s + c_4 u + c_5 su + c_7 s^2 + c_8 t^2 + c_{10} st^2) \cosh \frac{t}{4} + (c_3 t + c_6 ut + c_9 st + c_{11} s^2 t + c_{12} sut) \sinh \frac{t}{4} \right] \quad (30)$$

Fungsi gelombang ini lalu dimasukkan ke persamaan (24) dan diperoleh dua belas parameter variasi pada tabel 1.

**Tabel 1.** Nilai parameter variasi untuk  $\psi_1$  ternormalisasi.

|    | Triplet   | Singlet   |
|----|-----------|-----------|
| c1 | 2.129095  | 0.843965  |
| c2 | -0.449416 | -0.309666 |

|     |           |           |
|-----|-----------|-----------|
| c3  | -0.533565 | -0.506522 |
| c4  | 0.074272  | -0.012253 |
| c5  | 0.096871  | 0.249536  |
| c6  | -0.013342 | 0.027862  |
| c7  | 0.149961  | 0.0964362 |
| c8  | 0.0321473 | 0.033459  |
| c9  | 0.054316  | 0.037433  |
| c10 | -0.001339 | 0.002884  |
| c11 | 0.002047  | 0.029738  |
| c12 | -0.003636 | -0.043670 |

Kedua belas parameter variasi ini lalu dimasukkan kembali ke dalam fungsi gelombang  $\psi_1$ , selanjutnya fungsi gelombang ini disubstitusi ke persamaan (17) dan (18) sehingga diperoleh energi  $E_2$  dan  $E_3$ .

$$E_2^{(t)} = -0.047330, \quad E_2^{(s)} = -0.112990, \quad (31)$$

$$E_3^{(t)} = -0.005040, \quad E_2^{(s)} = 0.004094, \quad (32)$$

Ini akan memberikan ekspansi energi sebagai berikut.

$$E^{(t)} = -\frac{5}{8}Z^2 - \frac{137}{729}Z - 0.047330 - \frac{0.005040}{Z} + O\left(\frac{1}{Z^2}\right) \quad (33)$$

$$E^{(s)} = -\frac{5}{8}Z^2 - \frac{169}{729}Z - 0.112990 - \frac{0.004094}{Z} + O\left(\frac{1}{Z^2}\right) \quad (34)$$

### Perhitungan Energi Hartree-Fock Untuk Triplet Dan Singlet

Pertama-tama akan diperkenalkan terlebih dahulu notasi yang akan digunakan dalam analisis Hartree-Fock, yakni

$$\langle a|b \rangle = \int_0^\infty a(r)b(r)r^2 dr \quad (35)$$

$$|cd \rangle = r^{-1} \int_0^r c(s)d(s)s^2 ds + \int_r^\infty c(s)d(s)ds \quad (36)$$

$$\langle ab|cd \rangle = \int_0^\infty a(r)b(r) \times |cd\rangle r^2 dr \quad (37)$$

$$\langle a|\mathcal{A}|b \rangle = \int_0^\infty a(r)\mathcal{A}b(r)r^2 dr \quad (38)$$

dengan  $\mathcal{A}$  adalah sembarang operator. Dalam hal ini, operator yang digunakan adalah  $L$ , yang berbentuk sebagai berikut.

$$L = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \quad (39)$$

$$\langle u|u \rangle = \langle v|v \rangle = 1 \quad (40)$$

$u$  merupakan bagian radial orbital 1s. Sementara  $v$  adalah bagian radial dari orbital 2s.

Selanjutnya akan diturunkan perumusan Hartree-Fock dengan menggunakan pendekatan yang dilakukan oleh Bethe dan Salpeter (Bethe, 1957). Tinjau operator  $H$  berikut

$$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (41)$$

Lakukan metode variasional seperti berikut

$$0 = \int \delta\Psi^*(H - E)\Psi dx_1 dx_2 \quad (42)$$

$$\Psi = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \pm \psi_1(x_2)\psi_2(x_1) \quad (43)$$

Dengan sifat tak terbedakan dan hermitian dari perkalian fungsi gelombang, diperoleh

$$\delta\Psi = \delta\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_1(x_1)\delta\psi_2(x_2) \quad (44)$$

Kemudian kita masukkan suku pertama ke dalam persamaan variasi sebagai berikut.

$$\int \int \delta\psi_1^*(x_1)\psi_2(x_2)(H - E)\Psi dx_1 dx_2 = 0 \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
& H_1 \psi_1(x_1) + \int |\psi_2(x_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dx_2 \psi_1(x_1) + \int \psi_2^*(x_2) H_2 \psi_2(x_2) dx_2 \psi_1(x_1) - E \psi_1(x_1) = \\
& \mp \left[ \int \psi_2^*(x_2) \psi_1(x_2) dx_2 H_1 \psi_2(x_1) + \int \psi_2^*(x_2) \psi_1(x_2) \frac{1}{r_{12}} dx_2 \psi_2(x_1) + \int \psi_2^*(x_2) H_2 \psi_1^*(x_2) dx_2 \psi_2(x_1) - \right. \\
& \left. E \int \psi_2^*(x_2) \psi_1(x_2) dx_2 \psi_2(x_1) \right]
\end{aligned} \quad (46)$$

Ini merupakan persamaan yang diperoleh untuk suku pertama dari  $\delta\Psi$ , dengan  $H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r_i}$ , untuk  $i = 1, 2$ .

Persamaan ini juga dapat dituliskan dalam bentuk yang lebih *compact* sebagai berikut.

$$\left[ L - E^{HF} + \langle v|L|v \rangle + \frac{1}{Z} |vv \rangle \right] u = \mp \left[ \langle u|v \rangle (L - E^{HF}) + \langle u|L|v \rangle + \frac{1}{Z} |uv \rangle \right] v \quad (47)$$

Tanda  $-$  pada ruas kanan adalah untuk singlet, sementara tanda  $+$  adalah untuk triplet. Persamaan variasional untuk suku kedua dengan demikian dapat dituliskan sebagai berikut.

$$\left[ L - E^{HF} + \langle u|L|u \rangle + \frac{1}{Z} |uu \rangle \right] v = \mp \left[ \langle u|v \rangle (L - E^{HF}) + \langle u|L|v \rangle + \frac{1}{Z} |uv \rangle \right] u \quad (48)$$

Untuk triplet, karena bentuk fungsi gelombang spasialnya antisimetrik, kita dapat dengan mudah membuat  $u$  ortogonal dengan  $v$ . Sementara itu untuk singlet fungsi gelombangnya simetrik.

Selain itu, kita juga mengambil definisi  $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{12} = \epsilon_{21}$  sebagai berikut (dapat diturunkan dari metode variasional Hartree-Fock)

$$\epsilon_{11} = E^{HF} - \langle v|L|v \rangle \quad (49)$$

$$\epsilon_{22} = E^{HF} - \langle u|L|u \rangle \quad (50)$$

$$\epsilon_{12} = \pm [\langle u|v \rangle E^{HF} - \langle u|L|v \rangle] \quad (51)$$

Adapun persamaan yang dimaksud di atas adalah

$$H_1 + \sum_{b=1}^N \left[ \int \phi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_b(2) d\tau_2 - \int \phi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) d\tau_2 \right] = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} \phi_b(1) \quad (52)$$

Dengan  $N$  adalah jumlah elektron total dalam sistem.

Kemudian kita dapatkan persamaan standar Hartree-Fock untuk triplet dan singlet dalam kasus ini yaitu

$$Lu \pm \langle u|v \rangle Lv + \frac{1}{Z} u|vv \rangle \pm \frac{1}{Z} v|uv \rangle = \epsilon_{11} u + \epsilon_{12} v \quad (53)$$

$$Lv \pm \langle u|v \rangle Lu + \frac{1}{Z} v|uu \rangle \pm \frac{1}{Z} u|uv \rangle = \epsilon_{22} v + \epsilon_{12} u \quad (54)$$

Dengan tanda  $+$  untuk singlet, dan  $-$  untuk triplet. Sekarang akan kita bahas persamaan untuk kasus triplet, kita tinjau  $\langle u|v \rangle = 0$  yakni  $u$  dan  $v$  ortogonal. Dari persamaan di atas, kita akan peroleh

$$Lu + \frac{1}{Z} u|vv \rangle - \frac{1}{Z} v|uv \rangle = \epsilon_{11} u \quad (55)$$

$$Lv + \frac{1}{Z} v|uu \rangle - \frac{1}{Z} u|uv \rangle = \epsilon_{22} v \quad (56)$$

Suku  $\epsilon_{12}$  hilang setelah dilakukan transformasi uniter. Transformasi ini dilakukan tanpa mengubah  $\Psi(t) =$

$\sqrt{\frac{1}{2}} u(1)v(2) - v(1)u(2)$ . Kita juga asumsikan ekspansi berikut.

$$u = u_0 + \frac{1}{Z} u_1 + \frac{1}{Z^2} u_2 + \dots$$

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{11}^{(0)} + \frac{1}{Z} \epsilon_{11}^{(1)} + \dots$$

$$E^{HF} = E_0^{HF} + \frac{1}{Z} E_1^{HF} + \dots \quad (57)$$

Begitu juga dengan  $v$  dan  $\epsilon_{22}$  diekspansi dengan parameter  $1/Z$ . Dari sini kita menggunakan kondisi ortonormalitas (Titchmarsh, 1958) sebagai berikut.

$$\langle u|u \rangle = 1$$

$$1 = \left\langle u_0 + \frac{1}{Z} u_1 + \frac{1}{Z^2} u_2 + \dots \left| u_0 + \frac{1}{Z} u_1 + \frac{1}{Z^2} u_2 + \dots \right. \right\rangle$$

$$\langle u_0|u_0 \rangle = 1, \quad \langle u_0|u_1 \rangle = 0$$

$$2\langle u_0|u_2 \rangle = -\langle u_1|u_1 \rangle, \quad \langle u_0|u_3 \rangle = -\langle u_1|u_2 \rangle \quad (58)$$

Begitu juga dengan  $v$ . Dari persamaan Hartree-Fock untuk kasus triplet ini, kita turunkan berbagai hubungan koreksi energi orde nol, satu, dua, dan tiga, serta fungsi gelombang yang berkaitan dengan persamaan diferensialnya. Sebelum mendapatkan koreksi energinya, kita juga memperoleh persamaan-persamaan hasil ekspansi koreksi sesuai suku  $1/Z$  berikut ini.

$$\begin{aligned} Lu_0 &= \epsilon_{11}^{(0)} u_0 \\ Lu_1 + u_0|v_0v_0\rangle - v_0|u_0v_0\rangle &= \epsilon_{11}^{(1)} u_0 + \epsilon_{11}^{(0)} u_1 \\ Lu_2 + u_0|v_1v_0\rangle + u_0|v_0v_1\rangle + u_1|v_0v_0\rangle - v_0|u_1v_0\rangle - v_0|u_0v_1\rangle - v_1|u_0v_0\rangle &= \epsilon_{11}^{(0)} u_2 + \epsilon_{11}^{(1)} u_2 + \epsilon_{11}^{(2)} u_0 \\ Lu_3 + u_0|v_2v_0\rangle + u_0|v_0v_2\rangle + u_2|v_0v_0\rangle + u_1|v_1v_0\rangle + u_1|v_0v_1\rangle + u_0|v_1v_1\rangle - v_0|u_2v_0\rangle - v_0|u_0u_2\rangle - \\ v_2|u_0v_0\rangle - v_1|u_1v_0\rangle - v_1|u_0v_1\rangle - v_0|u_1v_1\rangle &= \epsilon_{11}^{(0)} u_3 + \epsilon_{11}^{(1)} u_2 + \epsilon_{11}^{(2)} u_1 + \epsilon_{11}^{(3)} u_2 \end{aligned} \quad (59)$$

Dari persamaan-persamaan di atas kita peroleh untuk koreksi orde nol solusi untuk ion *hydrogen-like* sebagai berikut

$$\begin{aligned} \epsilon_{11}^{(0)} &= -1/2, \quad \epsilon_{22}^{(0)} = -1/8 \\ u_0 &= 2e^{-r}, \quad v_0 = \sqrt{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-r/2} \end{aligned} \quad (60)$$

Perhatikan persamaan yang menghasilkan  $u_1$ . Nilai  $u_1$  masih perlu diketahui. Persamaan yang kita tuliskan hanya untuk koreksi fungsi  $u$ , sementara untuk koreksi fungsi  $v$  dapat diperoleh dengan mengidentifikasi persamaan di atas, atau dengan mudah diperoleh dengan menukarkan variabel  $u$  dengan  $v$ . Dari persamaan-persamaan di atas kita peroleh koreksi energi orde pertama dan fungsi gelombang orde pertama. Adapun koreksi fungsi gelombang orde pertama diperoleh sebagai deret Laguerre yang didefinisikan oleh Kemble (Kemble, 1958).

$$\begin{aligned} \epsilon_{11}^{(1)} &= \epsilon_{22}^{(1)} = \langle u_0u_0|v_0v_0\rangle - \langle u_0v_0|u_0v_0\rangle \\ u_1 &= e^{-r} \sum_{n=1}^{\infty} a_n L_n^1(2r), \quad v_1 = \sqrt{2} e^{-r/2} \sum_{n=1}^{\infty} b_n L_n^1(2r) \\ \epsilon_{11}^{(2)} &= \langle u_0u_0|v_1v_0\rangle + \langle u_0u_0|v_0v_1\rangle + \langle u_0u_1|v_0v_0\rangle - \langle u_0v_0|u_1v_0\rangle - \langle u_0v_0|u_0v_1\rangle - \langle u_0v_1|u_0v_0\rangle = \\ &2\langle u_0u_0|v_1v_0\rangle + \langle u_0u_1|v_0v_0\rangle - \langle u_1v_0|u_0v_0\rangle - 2\langle u_0v_1|u_0v_0\rangle \\ \epsilon_{11}^{(3)} &= 2\langle u_0u_0|v_0v_2\rangle + \langle u_0u_2|u_0v_0\rangle + 2\langle u_0u_1|v_0v_1\rangle + \langle u_0u_0|v_1v_1\rangle - 2\langle u_0v_0|u_0v_2\rangle - \langle u_2v_0|u_0v_0\rangle - \\ &\langle u_0v_1|u_1v_0\rangle - \langle u_0v_0|u_1v_1\rangle - \epsilon_{11}^{(0)} \langle u_0|u_2\rangle \end{aligned} \quad (61)$$

Perlu diketahui dalam penurunan rumus integral yang disimbolkan dengan braket, kita memakai sifat hermitian dan sifat tak terbedakan dari elektron serta fakta bahwa fungsinya real. Setelah itu, dengan menggunakan hasil

$$\begin{aligned} \langle u_2|L - \epsilon_{11}^{(0)}|u_1\rangle, \langle u_1|L - \epsilon_{11}^{(0)}|u_2\rangle, \langle v_2|L - \epsilon_{11}^{(0)}|v_1\rangle, \langle v_1|L - \epsilon_{11}^{(0)}|v_2\rangle \end{aligned}$$

kita dapat memperoleh hasil berikut

$$\begin{aligned} \epsilon_{11}^{(3)} &= 8\langle u_0u_1|v_0v_1\rangle + 3\langle u_0u_0|v_1v_1\rangle - 4\langle u_0v_1|u_1v_0\rangle - 3\langle u_0v_1|u_0v_1\rangle - 4\langle u_1v_1|u_0v_0\rangle + \langle u_1u_1|v_0v_0\rangle - \\ &\langle u_1v_0|u_1v_0\rangle - \epsilon_{11}^{(1)} \langle u_1|u_1\rangle - 3\epsilon_{22}^{(1)} \langle v_1|v_1\rangle \end{aligned} \quad (62)$$

Hal yang sama kita akan peroleh untuk  $\epsilon_{22}^{(2)}, \epsilon_{22}^{(3)}$  dengan menukarkan  $u \leftrightarrow v$ .

Kemudian kita peroleh energi triplet Hartree-Fock (HF) sebagai berikut.

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} + \epsilon_{22} &= 2E^{HF} - \langle v|L|v\rangle - \langle u|L|u\rangle \\ \epsilon_{11}^{(0)} + \epsilon_{22}^{(0)} &= 2E_0^{HF} - \epsilon_{22}^{(0)} - \epsilon_{11}^{(0)} \rightarrow \epsilon_{11}^{(0)} + \epsilon_{22}^{(0)} = E_0^{HF} \\ \epsilon_{11}^{(1)} + \epsilon_{22}^{(1)} &= 2E_1^{HF} - \langle v_1|L|v_0\rangle - \langle v_0|L|v_1\rangle - \langle u_0|L|u_1\rangle - \langle u_1|L|u_0\rangle = E_1^{HF} \\ \epsilon_{11}^{(2)} + \epsilon_{22}^{(2)} &= 2E_2^{HF} - \langle v_0|L|v_2\rangle - \langle v_2|L|v_0\rangle - \langle v_1|L|v_1\rangle - \langle u_1|L|u_1\rangle - \langle u_0|L|u_2\rangle - \langle u_2|L|u_0\rangle = 3E_2^{HF} \\ \epsilon_{11}^{(n)} + \epsilon_{22}^{(n)} &= (n+1)E_n^{HF} \end{aligned} \quad (63)$$

Perhitungan nilai energi perturbasi orde satu, dua, dan tiga disajikan dengan MATLAB. Berikut adalah nilai integral yang terdapat pada perumusan energi orde kedua.

**Tabel 2.** Nilai integral pada suku energi orde kedua untuk Triplet

| Integral | Triplet |
|----------|---------|
|----------|---------|

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| $\langle u_0 v_1   v_0 v_0 \rangle$ | 0.000105  |
| $\langle u_1 v_0   u_0 v_0 \rangle$ | 0.000152  |
| $\langle v_0 v_1   u_0 u_0 \rangle$ | -0.062683 |
| $\langle u_0 v_1   u_0 v_0 \rangle$ | -0.017052 |

Dari sini maka diperoleh energi orde kedua untuk triplet sebesar

$$\epsilon_{11}^{(2)} = -0.090509, \quad \epsilon_{22}^{(2)} = -0.045325 \quad (64)$$

Untuk energi orde ketiga, suku-sukunya ditampilkan pada tabel di bawah ini.

**Tabel 3.** Nilai integral pada suku energi orde ketiga untuk Triplet

|                                                  |                                                  |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $\langle v_1 v_1   u_0 u_0 \rangle = 0.0976105$  | $\langle u_0 v_1   u_1 v_0 \rangle = -0.0001112$ |
| $\langle v_1 v_1   u_0 u_0 \rangle = 0.0976105$  | $\langle u_1 v_0   u_1 u_0 \rangle = 0.0000015$  |
| $\langle u_1 u_1   v_0 v_0 \rangle = 0.0000112$  | $\langle v_1   v_1 \rangle = 0.4857633$          |
| $\langle u_1 v_1   u_0 v_0 \rangle = -0.0001412$ | $\langle u_1   u_1 \rangle = 0.0000573$          |
| $\langle u_0 v_1   u_0 v_0 \rangle = 0.0135755$  |                                                  |

Dengan memasukkan nilai integral pada tabel 3 ke rumusan energi untuk orde ketiga, maka diperoleh

$$\epsilon_{11}^{(3)} = -0.0214775, \quad \epsilon_{22}^{(3)} = -0.0069719 \quad (65)$$

Lalu, dari persamaan (37) kita peroleh energi Hartree-Fock ( $E^{HF}$ ) untuk masing-masing orde sebagai berikut.

$$E_0^{HF} = -\frac{5}{8}, \quad E_1^{HF} = \frac{137}{729}, \quad E_2^{HF} = -0.045278, \quad E_3^{HF} = -0.007112. \quad (66)$$

Jika diekspansi dalam  $Z^2$ , maka energi Hartree-Fock dapat ditulis sebagai berikut.

$$E^{HF} = -\frac{5}{8}Z^2 + \frac{137}{729}Z - 0.045278 - \frac{0.007112}{Z} + O\left(\frac{1}{Z^2}\right) \quad (67)$$

Selanjutnya, kita akan bahas penurunan persamaan Hartree-Fock untuk kasus singlet. Pada kasus singlet, kita tidak dapat mengambil  $u$  dan  $v$  ortogonal karena kita tak dapat membuatnya ortogonal dengan penjumlahan sederhana dari perkalian  $u$ . Hal ini juga dikarenakan fungsi gelombang ortogonal menyebabkan kita tidak dapat menyajikan ortogonalitas antara keadaan tereksitasi dan keadaan dasar. Dengan demikian kita mulai dengan  $u$  dan  $v$  yang non-ortogonal dan kita perhatikan apakah kita dapat menyajikan ortogonalitas antara keadaan dasar dan tereksitasi dari keadaan spin singlet. Oleh karena itu, menggunakan persamaan di atas, kita peroleh

$$\left[ L - E^{HF} + \langle v | L | v \rangle + \frac{1}{Z} \langle v v \rangle \right] u = - \left[ \langle u | v \rangle (L - E^{HF}) + \langle u | L | v \rangle + \frac{1}{Z} \langle u v \rangle \right] v \quad (68)$$

Menggunakan definisi di atas, kita dapatkan

$$Lu + \frac{1}{Z} \langle v v \rangle u + \frac{1}{Z} \langle u v \rangle v = \epsilon_{11} u - \langle u | v \rangle (L - E^{HF}) v - \epsilon_{12} v \quad (69)$$

$$Lu + \frac{1}{Z} \langle u u \rangle v + \frac{1}{Z} \langle u v \rangle u = \epsilon_{22} v - \langle u | v \rangle (L - E^{HF}) u - \epsilon_{12} u \quad (70)$$

Mari kita berikan tanda dari HF ternormalisasi untuk keadaan dasar dengan  $U$  dan parameter energi  $\epsilon$  dengan reduksi  $U = u = v$ , kita peroleh

$$LU + \frac{1}{Z} U | U U \rangle = \epsilon U \quad (71)$$

Alasan untuk reduksi ini adalah keadaan dasar hanya merupakan perkalian fungsi elektron 1 dan 2 tanpa memperhitungkan kombinasi linear yang dimiliki dalam permutasinya. Dalam hal ini bentuk yang sering kita ketahui adalah  $\psi_0 = u(1)u(2)$ .

Dengan ekspansi perturbasi kita peroleh fungsi gelombang dan energi keadaan dasar serta ortogonalitas antara keadaan dasar dan tereksitasi

$$u_0 = U_0$$

$$\epsilon_{11}^{(0)} = \epsilon^{(0)}$$

$$\langle u_0 | U_0 \rangle \langle U_0 | v_0 \rangle = 0$$

$$\langle U_0 | v_1 \rangle + \langle U_1 | v_0 \rangle = 0 \quad (72)$$

Perturbasi memberikan persamaan-persamaan HF singlet berikut

$$\begin{aligned} Lu_0 &= \epsilon_{11}^{(0)} u_0, & Lv_0 &= \epsilon_{22}^{(0)} v_0 \\ E_0^{HF} &= \epsilon_{11}^{(0)} + \epsilon_{22}^{(0)} \\ (L - \epsilon_{22}^{(0)})v_1 + v_0|u_0u_0\rangle + u_0|u_0v_0\rangle &= \epsilon_{22}^{(1)}v_0 - \epsilon_{12}^{(0)}u_1 - \epsilon_{12}^{(1)}u_0 - (L - E_0^{HF})u_0[\langle u_1|v_0\rangle + \langle u_0|v_1\rangle] \end{aligned} \quad (73)$$

Sekarang kita turunkan relasi untuk komponen energi elektron

$$\begin{aligned} \epsilon_{12} &= \langle u_0|L|v_0\rangle = 0 \\ \epsilon_{12}^{(1)} &= \langle u_1|L|v_0\rangle + \langle u_0|L|v_1\rangle = \epsilon_{22}^{(0)}\langle u_1|v_0\rangle + \epsilon_{11}^{(0)}\langle u_0|v_1\rangle \end{aligned} \quad (74)$$

Dari sini, diapat diperoleh ekspansi energi Hartree-Fock untuk singlet.

$$E^{HF} = -\frac{5}{8}Z^2 + \frac{169}{729}Z - 0.103634 - \frac{0.015248}{Z} + O\left(\frac{1}{Z^2}\right) \quad (75)$$

### Energi Korelasi

Energi korelasi didefinisikan sebagai perbedaan hasil metode perturbasi (*exact*) dan metode HF, yakni

$$E_{corr} = E_{exact} - E^{HF} \quad (76)$$

Dengan menggabungkan persamaan (33)-(34), (40), dan (64), kita akan memperoleh energi korelasi yang diinginkan

$$E_{corr} = -0.002052 + \frac{0.002072}{Z} + O\left(\frac{1}{Z^2}\right) \quad (77)$$

untuk keadaan triplet, dan

$$E_{corr} = -0.009356 + \frac{0.019342}{Z} + O\left(\frac{1}{Z^2}\right) \quad (78)$$

untuk keadaan singlet. Akan lebih baik jika kita bandingkan energi korelasi ini dengan energi korelasi untuk keadaan dasar  $1s^2$ :

$$E_{corr} = -0.046652 + \frac{0.009590}{Z} + O\left(\frac{1}{Z^2}\right) \quad (79)$$

Dapat dilihat bahwa energi korelasi di kedua keadaan tereksitasi jauh lebih kecil dibandingkan dengan keadaan dasar. Selain itu,  $E_{corr}$  untuk triplet juga lebih kecil dari singlet. Nilai yang kecil untuk triplet ini menunjukkan bahwa fungsi gelombang yang sederhana juga dapat memberikan hasil yang bagus untuk keadaan tereksitasi tertentu. Selain itu, juga menarik untuk dilihat bahwa untuk ketiga keadan di atas tidak ada suku linier  $Z$ .

### KESIMPULAN

Dalam penelitian ini, telah dilakukan perhitungan energi Hartree-Fock dan energi korelasi untuk keadaan singlet dan triplet  $1s2a$  dari ion mirip helium dengan pendekatan ekspansi deret  $1/Z$ . Energi korelasi dihitung sebagai selisih antara energi yang diperoleh dari metode perturbasi dan metode Hartree-Fock. Penyelesaian persamaan integro-diferensial Hartree-Fock dilakukan melalui transformasi Laplace, sedangkan integrasi numerik difasilitasi dengan bantuan perangkat lunak MATLAB. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa energi korelasi untuk keadaan tereksitasi (singlet dan triplet) jauh lebih kecil dibandingkan dengan keadaan dasar. Selain itu, energi korelasi untuk keadaan triplet lebih kecil dibandingkan dengan singlet, yang mengindikasikan bahwa fungsi gelombang sederhana sudah cukup haik untuk menggambarkan keadaan tereksitasi triplet.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada para reviewer yang telah memberikan saran dan masukan untuk meningkatkan kualitas naskah ini

### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sharma, C.S., Coulson, C.A., "Hartree-Fock and Correlation Energies for  $1s2s$   $3S$  and  $1S$  States of Helium-like Ions" in Proc. Phys. Soc., vol. 80, 1962.
- [2] Sokoloff, J., "Comments on apaper by C. S. Sharma and C. A. Coulson, 'Hartree-Fock and correlation energies for  $1s2s$   $3S$  and  $1S$  states of helium-like ions'", California, 1965
- [3] Bethe, H.A., Handbuch der Physik, 24, 353. Berlin: Springer, 1933.

- 
- [4] Bethe, H.A., Salpeter, E.E., Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, New York: Academic Press, 1957
  - [5] Kemble, E.C., Fundamental Principles of Quantum Mechanics, New York: Dover, p.585, 1958.
  - [6] Linderberg, J., "Perturbation Treatment in Hartree-Fock Theory", Phys. Rev., 121, 816, 1961.
  - [7] Rauk, Arvi, Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry, University of Calgary, Canada, Toronto: John Wiley and Sons, Wiley Interscience, 2001.
  - [8] Polyanin, A.D., Manzhirov, A.V., Handbook of Integral Equations, Florida: CRC Press LLC, 1998
  - [9] Trsic, M., da Silva, A.B.F., Electronic Atomic and Molecular Calculations - Applying the Generator Coordinate Method, Amsterdam: Elsevier, 2007.
  - [10] Weber, T.A., Weare, J.H., Parr, R.G., "Extensions of the Hulthen Orbital Concept", Journal of Chemical Physics Vol. 54, No. 5, The John Hopkins University, Baltimore, Maryland, 1 March 1971
  - [11] Titchmarsh, E.C., Eigenfunction Expansions associated with Second Order Differential Equations, Part II, Oxford: Clarendon, p.220, 1958