

Optimasi Eksponen Orbital Slater Dua Suku untuk Keadaan Dasar Elektron Atom Helium Berdasarkan Metode Hartree-Fock-Roothaan dalam Mathematica®

Lukas P. A. Krisna^{a)}, Nova L. Rizkiyah^{b)}, Fiqhri H. Murdaka^{c)}, Nadya Amalia, Inge M. Sutjahja^{d)}

Departemen Fisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha No.10, Kota Bandung, Jawa Barat 40132

^{a)}lukasprimahatva@live.com

^{b)}novalailatulrizkiyah@gmail.com

^{c)}fiqhrihedamurdaka@gmail.com

^{d)}inge@fi.itb.ac.id

Abstrak

Perhitungan keadaan dasar atom Helium secara analitik sangat sulit dilakukan karena kompleksitas integral pemecahan persamaan Schrödinger kasus terkait. Salah satu metode perhitungan yang telah berkembang hingga saat ini adalah metode Hartree-Fock-Roothaan. Dalam penelitian ini, digunakan dua buah orbital Slater untuk mendekati fungsi gelombang sistem. Nilai optimal kedua eksponen orbital didapat dengan mencari titik global minimum fungsi kedua parameter tersebut terhadap hasil konvergensi energi keadaan dasar atom Helium. Konvergensi energi keadaan dasar itu sendiri dicapai melalui metode SCF (Self Consistent Field) pada persamaan Fock. Nilai optimum eksponen orbital yang didapat adalah $\zeta_1=1,41543$ dan $\zeta_2= 2,58325$, yang merepresentasikan energi keadaan dasar sebesar 2,8736 Hartree, atau 78,19 eV, dengan galat sekitar 1,019% dari hasil eksperimen.

Kata-kata kunci: Helium, persamaan Schrödinger, Hartree Fock Roothaan, orbital Slater, Mathematica.

PENDAHULUAN

Atom Helium tersusun dari inti atom yang memiliki dua buah proton dan neutron, disertai dua buah elektron yang mengelilingi inti tersebut. Gambaran fisis serta dinamika dari partikel-partikel penyusun atom tersebut haruslah dilakukan dalam ranah kuantum karena ukurannya yang sangat kecil. Dinamika partikel kuantum bisa didapat melalui persamaan Schrödinger yang dapat mendeskripsikan energi sistem melalui sebuah operator hamiltonian yang bekerja pada suatu fungsi gelombang tertentu. Berbeda dengan kasus atom hidrogen, Hamiltonian atom helium melibatkan suku interaksi antar elektron yang tidak memiliki solusi tertutup atau dinyatakan dalam fungsi-fungsi elementer melalui perhitungan analitik, sehingga penyelesaian kasus tersebut harus dilakukan secara numerik[1]. Penelitian terakhir telah berhasil mendapatkan solusi keadaan dasar dengan akurasi hingga digit ke-empat puluh, namun perhitungan ini memerlukan superkomputer dengan proses komputasi yang kompleks[2]. Salah satu metode yang dapat digunakan adalah pemecahan Hartree-Fock dengan pendekatan oleh Roothaan[3]. Metode ini melibatkan proses komputasi yang lebih sederhana, namun penelitian dengan metode terkait untuk kasus atom helium ini terakhir dilakukan oleh Roetti dan Clementi pada tahun 1974[4]. Penelitian ini bertujuan untuk meninjau kembali metode tersebut, serta melakukan peningkatan akurasi dengan cara melakukan optimasi parameter dengan keberadaan perangkat lunak Wolfram Mathematica yang telah tersedia pada saat ini, namun tidak pada saat perhitungan tersebut awalnya dilakukan.

Menurut aproksimasi Born-Oppenheimer, inti atom dapat dianggap diam karena massa inti atom yang sangat besar jika dibandingkan dengan massa elektron. Dari aproksimasi Born-Oppenheimer tersebut, dapat dirumuskan operator Hamiltonian (\hat{H}) untuk sistem elektron pada atom Helium sebagai berikut:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right), \quad (1)$$

dengan \hbar adalah konstanta Planck tereduksi, m adalah massa elektron, ϵ_0 adalah permitivitas di ruang vakum, \mathbf{r}_1 dan \mathbf{r}_2 berturut-turut adalah vektor posisi elektron ke-1 dan elektron ke-2. Hamiltonian pada Persamaan (1) ini terdiri dari 3 suku berupa suku kinetik, interaksi elektron dengan inti, serta interaksi elektron dengan elektron lainnya. Untuk mempermudah, diperkenalkan operator elektron tunggal dan operator pasangan elektron sebagai berikut:

$$f_i = -\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (2)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3)$$

Dari ketiga suku yang membentuk persamaan (1), suku interaksi elektron-elektron atau suku pasangan elektron Persamaan (2) merupakan suku yang paling sukar untuk diselesaikan karena elektron akan bergerak relatif terhadap elektron lainnya, sehingga dapat dipisahkan seperti pada kasus atom Hidrogen. Untuk dapat menyelesaikan hamiltonian pada Persamaan (1) dapat dilakukan strategi aproksimasi dengan mengubah suku operator hamiltonian interaksi elektron-inti dan elektron-elektron kedalam bentuk operator elektron tunggal dalam suku hamiltonian potensial efektif $V_i(\mathbf{r}_i)$ menjadi:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}_i) \right], \quad (4)$$

Pada aproksimasi Hartree, selanjutnya dipilih persamaan gelombang (ψ) yang memenuhi persamaan:

$$\psi(1,2, \dots, N) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N), \quad (5)$$

dengan ϕ_i merupakan basis set atau fungsi coba yang dipilih. Namun, Persamaan (5) ini masih belum mengikuti kaidah Larangan Pauli yang melarang adanya elektron identik yang tinggal dalam keadaan atau orbital yang sama, sehingga untuk membuat Persamaan (5) menjadi antisimetrik diperlukan determinan Slater. Dengan menambah determinan Slater, Persamaan (5) berubah menjadi:

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (6)$$

dengan menganggap tiap basis orbital ϕ_i ortonormal:

$$\int \phi_i^*(1)\phi_j(1)dv_1 = \delta_{ij}, \quad (7)$$

maka nilai harap dari operator \hat{H} dapat diturunkan:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \int \begin{vmatrix} \phi_1^*(1) & \dots & \phi_1^*(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N^*(1) & \dots & \phi_N^*(N) \end{vmatrix} \hat{H} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} dv_1 \dots dv_N, \quad (8)$$

Dari Persamaan (8) dapat dicari nilai elemen matriks untuk operator elektron tunggal dan pasangan elektron sebagai berikut:

$$\langle \psi | \sum_i f_i | \psi \rangle = \sum_i \int \phi_i^*(1) f_i \phi_i(1) dv_1, \quad (9)$$

$$\langle \psi | \sum_{(ij)} g_{ij} | \psi \rangle = \sum_i \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) g_{12} [\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_j(1)\phi_i(2)] dv_1 dv_2, \quad (10)$$

Jika diasumsikan operator g_{ij} hanya dipengaruhi oleh koordinat dan tidak dipengaruhi oleh komponen spin, maka suku kedua dari Persamaan (10)

$$\int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) g_{12} \phi_j(1) \phi_i(2) dv_1 dv_2, \quad (11)$$

bernilai 0 ketika keadaan i dan j berbeda.

Variabel spin yang ada pada Persamaan (10) terkandung dalam index orbitalnya, untuk tujuan mengeksplisitkan hal itu, Persamaan (10) dapat dituliskan kembali menjadi:

$$\langle \psi | \sum_{(ij)} g_{ij} | \psi \rangle = \sum_{(ij)} \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) g_{12} [\phi_i(1)\phi_j(2) - \delta(\sigma_i, \sigma_j) \phi_j(1)\phi_i(2)] dv_1 dv_2, \quad (12)$$

dengan σ_i adalah spin dari elektron ke- i , dan:

$$\begin{aligned} \delta(\sigma_i, \sigma_j) &= 0 \text{ jika } \sigma_i \neq \sigma_j \\ &= 1 \text{ jika } \sigma_i = \sigma_j, \end{aligned} \quad \begin{aligned} (13) \\ (14) \end{aligned}$$

Persamaan (8) dapat dituliskan kembali menjadi:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_i \int \phi_i^*(1) f_i \phi_i(1) dv_1 \\ &+ \sum_{\langle ij \rangle} \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) g_{12} [\phi_i(1) \phi_j(2) - \delta(\sigma_i, \sigma_j) \phi_j(1) \phi_i(2)] dv_1 dv_2, \end{aligned} \quad (15)$$

sehingga secara umum diperoleh persamaan Hartree-Fock:

$$f_1 \phi_k(1) + \sum_j \int \phi_j^*(2) g_{12} [\phi_k(1) \phi_j(2) - \delta(\sigma_k, \sigma_j) \phi_j(1) \phi_k(2)] dv_2 = \epsilon_k \phi_k \quad (16)$$

Kelemahan metode Hartree-Fock yang ditunjukkan pada Persamaan (16) adalah proses numeriknya yang sangat rumit dikarenakan proses pengintegralan persamaan diferensial nilai eigen secara berulang kali untuk masing-masing elektron. Kelemahan ini kemudian diatasi oleh Roothan dengan mengekspresikan orbital pada persamaan Hartree-Fock ke dalam bentuk kombinasi linier dari suatu perangkat lengkap berupa fungsi basis tebakan atau fungsi coba [3]. Fungsi coba ini dapat berbentuk tipe Slater (STO) maupun tipe Gaussian (GTO). Dengan kata lain, orbital ϕ_i yang ditunjukkan pada Persamaan (5) dijabarkan kembali ke dalam bentuk:

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (17)$$

Hasil minimalisasi dengan mempertimbangkan Persamaan (17) akan memperoleh persamaan pseudo-eigen yang dikenal dengan persamaan Hartree-Fock-Roothan, secara matematis dituliskan sebagai berikut:

$$\sum_{\beta} (F_{\alpha\beta} - \epsilon_n S_{\alpha\beta}) c_{n\beta} = 0 \quad (18)$$

dengan $F_{\alpha\beta}$ adalah operator Fock, ϵ_n merupakan *Lagrange multiplier*, dan $S_{\alpha\beta}$ merupakan matriks integral *overlap* yang nilainya $\langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$. Persamaan (18) secara eksplisit dalam bentuk matriks dituliskan menjadi:

$$\begin{bmatrix} F_{11} & \dots & F_{1L} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{L1} & \dots & F_{LL} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{n1} \\ \vdots \\ c_{nL} \end{bmatrix} = \epsilon_n \begin{bmatrix} S_{11} & \dots & S_{1L} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{L1} & \dots & S_{LL} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{n1} \\ \vdots \\ c_{nL} \end{bmatrix} \quad (19)$$

Operator Fock (F) sendiri masih bisa dijabarkan kedalam dua suku sebagai berikut,

$$F_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta} + G_{\alpha\beta} \quad (20)$$

kedua suku yang membentuk matriks Fock memiliki ungkapan eksplisit:

$$H_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha}(i) | H_c(i) | \chi_{\beta}(i) \rangle = I_{\alpha\beta} \quad (21)$$

$$G_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha, \beta} P_{\lambda\rho} \left[\langle \alpha\beta | \lambda\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \alpha\lambda | \beta\rho \rangle \right] \quad (22)$$

dengan

$$\langle \alpha\beta | \lambda\rho \rangle = \left\langle \chi_{\alpha}(1) \chi_{\beta}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_{\lambda}(1) \chi_{\rho}(2) \right\rangle = J_{\alpha\beta, \lambda\rho} \quad (23)$$

dan

$$P_{\lambda\beta} = \sum_{\substack{occ \\ n}} c_{n\lambda} c_{n\beta} \quad , \text{ untuk } \{c_{n\lambda}\} \text{ real} \quad (24)$$

$$= \sum_{\substack{occ \\ n}} [c_{n\lambda}^* c_{n\beta} + c_{n\beta}^* c_{n\lambda}] \quad , \text{ untuk } \{c_{n\lambda}\} \text{ kompleks} \quad (25)$$

$P_{\lambda\beta}$ dikenal sebagai elemen matriks order ikatan antara atom $\lambda - \rho$ atau disebut juga sebagai matriks densitas. Occ (*occupied*) pada penjumlahan Persamaan (24) dan (25) memiliki arti bahwa penjumlahan dilakukan untuk orbital atau orbital molekul yang terisi penuh oleh elektron. Persamaan-persamaan di atas membentuk kesatuan sifat SCF atau *Self Consistent Field* sehingga dapat dilakukan metode komputasi untuk mendeterminasi nilai energi keadaan dasar dari suatu atom atau molekul. Energi akhir dari sistem bisa didapat melalui,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} (H_{\alpha\beta} + F_{\alpha\beta}) \quad (26)$$

Pada paper ini sistematika penulisan dibagi menjadi beberapa bagian. Pertama, pendahuluan mengenai dasar teori Hartree Fock Roothan. Kedua, metode komputasi khususnya perhitungan menggunakan dua orbital Slater pada atom Helium. Ketiga, hasil dan pembahasan mengenai hasil perhitungan yang dibandingkan dengan referensi. Keempat, kesimpulan terkait metode ini.

METODE KOMPUTASI

Fungsi basis Slater, yang memiliki pendekatan $\sim e^{-ar}$ sebagai fungsi gelombang sistem, secara umum dapat dinyatakan sebagai berikut,

$$\chi(nlm) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{27}$$

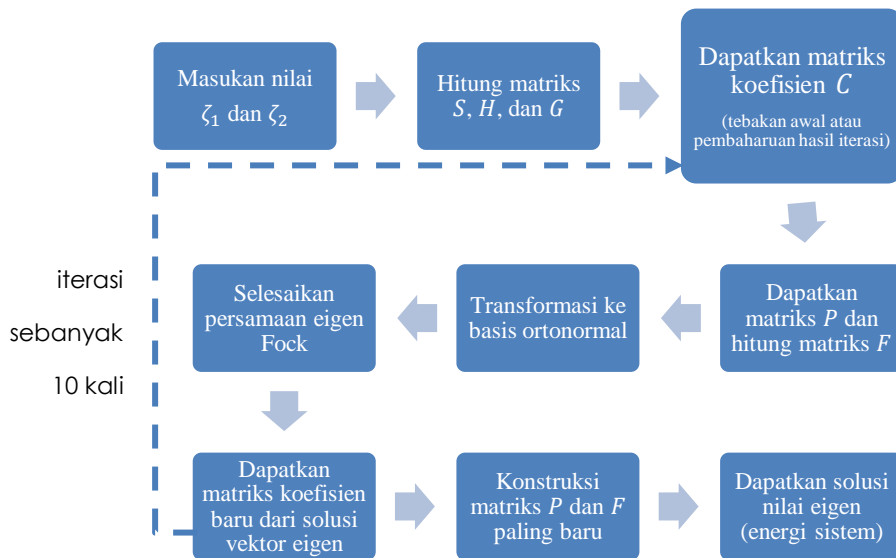
dengan n, l, m adalah bilangan kuantum dari sistem, N adalah konstanta normalisasi, ζ adalah eksponen orbital Slater (yang pada kasus tertentu dapat diinterpretasikan sebagai muatan efektif), dan $Y_{lm}(\theta, \phi)$ adalah fungsi harmonis bola.

Dalam penelitian ini, kami meninjau pendekatan sistem Helium menggunakan dua buah orbital Slater, yang diidentifikasi melalui nilai ζ yang berbeda pada Persamaan (27). Untuk sistem Helium, berlaku $n = 1$, dan $l = m = 0$, maka kedua basis orbital Slater tersebut dapat ditulis menjadi,

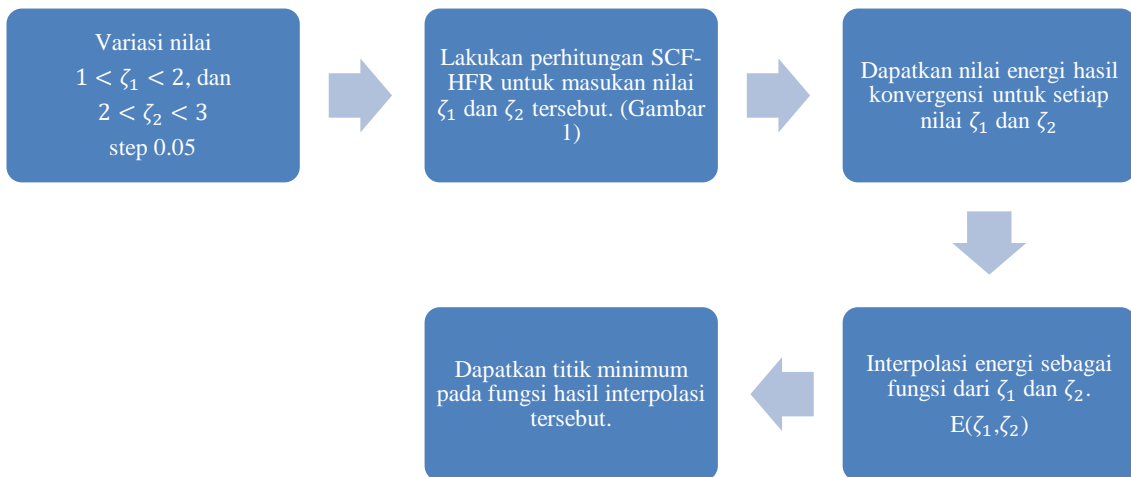
$$\chi_1(100) = 2\zeta_1^{3/2}e^{-\zeta_1 r_0}Y_{00} \tag{28}$$

$$\chi_2(100) = 2\zeta_2^{3/2}e^{-\zeta_2 r_0}Y_{00} \tag{29}$$

dengan $Y_{00} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$. Kedua nilai ζ pada Persamaan (28) merupakan nilai yang harus dioptimasi terlebih dahulu untuk mendapatkan nilai energi keadaan dasar yang paling sesuai. Cara pengoptimalannya adalah dengan mengamati nilai ζ mana yang menghasilkan kalkulasi HFR dengan nilai energi paling minimum.



Gambar 1. Alur perhitungan skema *self-consistent field* pada metode HFR yang digunakan.



Gambar 2. Alur komputasi untuk optimasi nilai eksponen orbital (ζ_1 dan ζ_2).

Dengan kedua fungsi orbital yang telah dipilih, dapat dihitung komponen-komponen dari persamaan Fock, yaitu matriks H, S, dan F. Perhitungan matriks H ini adalah sebagai berikut,

$$H_{ij} = \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} \right| \chi_j \right\rangle = 4\zeta_i^{3/2} \zeta_j^{3/2} \left(\frac{\zeta_i \zeta_j - 2\zeta_i - 2\zeta_j}{(\zeta_i + \zeta_j)^3} \right), \quad (30)$$

sehingga dengan $i, j = 1, 2$. Misalnya untuk $\zeta_1 = 1,45$ dan $\zeta_2 = 2,91$ diperoleh,

$$H = \begin{pmatrix} -1,84875 & -1,88258 \\ -1,88258 & -1,58595 \end{pmatrix}. \quad (31)$$

Kemudian matriks *overlap* orbital S, bisa dihitung melalui integral,

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = 4\pi \int_0^\infty \chi_i(r) \chi_j(r) r^2 dr, \quad (32)$$

yang dapat dihitung langsung pada program. Untuk $\zeta_1 = 1,45$ dan $\zeta_2 = 2,91$, didapatkan matriks S seperti berikut,

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0,836608 \\ 0,836608 & 1 \end{pmatrix}, \quad (33)$$

Untuk menghitung matriks F, perlu dicari terlebih dulu matriks G yang memiliki komponen $\langle \alpha\beta | \lambda\rho \rangle$ dengan $\alpha, \beta, \lambda, \rho$ masing-masing adalah indeks orbital slater i dan j yang berbeda. Perhitungan interaksi antar elektron ini bisa dibantu melalui pernyataan integral berikut,

$$\int_0^\infty e^{ar_1} r_1^2 dr_1 \int_0^\infty \frac{e^{-br_2}}{r_{12}} r_2^2 dr_2 = \frac{2}{b^3 a^2} - \frac{2}{(a+b)^3 b^2} - \frac{2}{(a+b)^2 b^3} \equiv f(a, b), \quad (34)$$

sehingga $\langle \alpha\beta | \lambda\rho \rangle$ dapat dievaluasi dengan rumusan,

$$\langle \alpha\beta | \lambda\rho \rangle = 16 \zeta_\alpha^{3/2} \zeta_\beta^{3/2} \zeta_\lambda^{3/2} \zeta_\rho^{3/2} f(\zeta_\alpha + \zeta_\beta, \zeta_\lambda + \zeta_\rho). \quad (35)$$

Perlu diketahui juga bahwa persamaan Fock masih berupa persamaan pseudo-eigen, sehingga perlu diubah menjadi persamaan eigen dengan mendefinisikan matriks yang tersusun dari basis-basis ortonormal dari S, misalnya disebut sebagai O. Oleh karena itu, hubungan antara O dan S bisa dinyatakan sebagai,

$$O^{-1} S O = I, \quad (36)$$

dengan I adalah matriks identitas. Akibatnya persamaan Fock menjadi persamaan eigen,

$$F' C' = \epsilon C', \quad (37)$$

dengan $F' = O F O^{-1}$, dan $C' = O C$.

Maka tahap berikutnya adalah mencari matriks O dari matriks S . Ini bisa didapat dengan mencari matriks uniter dari S , yaitu matriks yang terdiri dari vektor-vektor eigen matriks S sehingga terbentuk hubungan $UDU^\dagger = S$ dengan D adalah matriks diagonal nilai-nilai eigen matriks S . Dari sini, matrik ortonormal O bisa didapat dengan normalisasi matriks U , yaitu membagi masing-masing vektor eigen penyusun dengan akar dari nilai eigen yang bersangkutan.

Sebelum dihitung matriks F , terlebih dahulu dikonstruksikan matriks koefisien tebakan, misalnya,

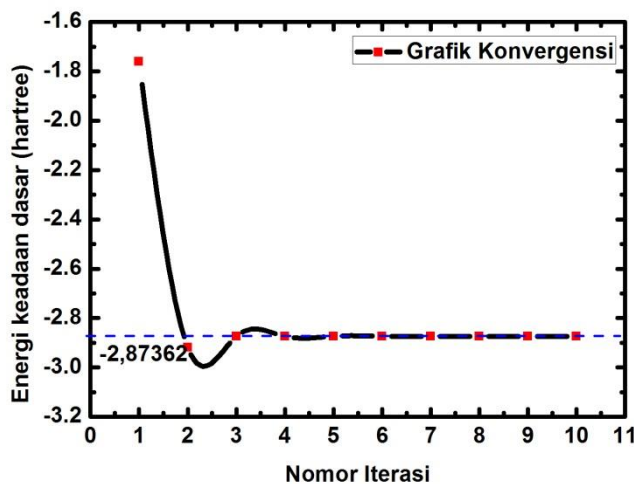
$$C = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \tag{38}$$

sehingga berikutnya bisa didapat matriks P melalui Persamaan (24), yang akan terus diperbarui seiring berjalannya iterasi. Kemudian, dapat dihitung matriks Fock (F) melalui jabaran pada Persamaan (18) yang melibatkan matriks H dan matriks G , serta transformasinya, yaitu F' . Maka dengan persamaan eigen, kita bisa langsung mendapatkan matriks koefisien dalam ruang ortonormal yang kemudian ditransformasikan kembali menjadi matriks koefisien C . Dari matriks ini dapat dihitung matriks densitas P seperti pada definisi sebelumnya. Perhatikan bahwa nilai okupansinya 1 (hanya 1 orbital yang ditempati pada keadaan dasar Helium), sehingga n hanya berjalan untuk nilai 1, atau diambil kolom 1 dari matriks C saja, untuk kemudian dikalikan dan dibentuk matriks P . Maka dengan matriks P yang baru tersebut, bisa didapatkan energi aproksimasi metode Hartree-Fock ini. Pada program yang dibuat, iterasi dilakukan sebanyak 10 kali. Indikasi konvergensi bisa dilihat dari perubahan nilai energi dan matriks P yang semakin kecil, dan pertimbangan kecepatan konvergensi yang dapat dilihat pada Gambar 3. Proses ini disimpulkan melalui alur perhitungan yang dapat dilihat pada Gambar 1.

Proses pada bagian sebelumnya dilakukan untuk satu pasang nilai ζ_1 dan ζ_2 . Pada penelitian ini, ditinjau optimasi kedua nilai ζ tersebut dengan cara menghitung nilai energi yang dihasilkan untuk setiap variasi ζ_1 dari 1 hingga 2, dan ζ_2 dari 2 dan 3. Hal ini dilakukan dengan cara interpolasi energi sebagai fungsi dari kedua nilai ζ dari hasil perhitungan SCF-HFR untuk selang 0,05 pada masing-masing rentang nilai ζ yang telah ditentukan. Dari hasil interpolasi tersebut, dapat dicari titik minimum yang merupakan aproksimasi terbaik keadaan dasar sistem elektron pada atom Helium, yang dijamin oleh metode variasiional [7] selama titik minimum tersebut tidak terletak pada batas-batas rentang nilai ζ yang telah ditentukan. Oleh karena itu tidak diperlukan meninjau energi diluar rentang nilai ζ tersebut. Alur dari proses optimasi ini dapat dilihat pada Gambar 2.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode SCF-HFR yang diterapkan pada elektron atom Helium ini memiliki tingkat konvergensi nilai energi keadaan dasar yang cukup cepat, dapat dilihat pada grafik konvergensi (Gambar 3) yang konvergensinya mulai dicapai mulai dari iterasi ke-4.



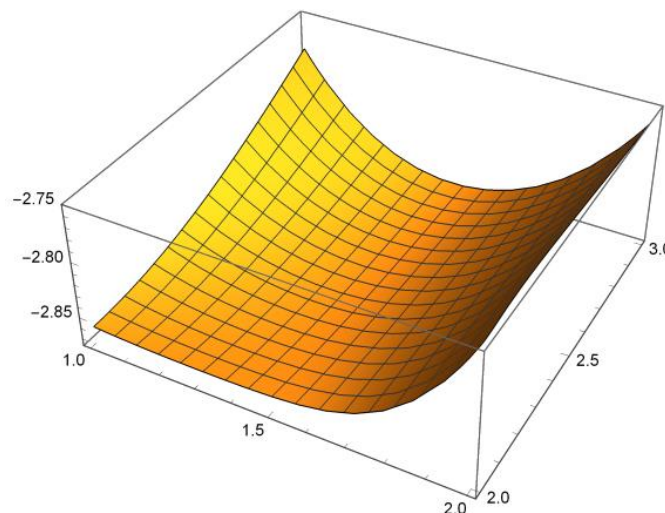
Gambar 3. Grafik konvergensi perhitungan energi keadaan dasar atom Helium menggunakan metode HFR.

Optimalisasi nilai ζ telah dilakukan pada basis fungsi Slater sebagai fungsi tebakan yang digunakan untuk determinasi nilai energi pada keadaan dasar atom Helium. Visualisasi permukaan hasil interpolasi pada variasi nilai ζ_1 dan ζ_2 terhadap nilai energi sistem dapat dilihat pada Gambar 4. Pencarian titik minimum menunjukkan nilai energi terendah pada nilai $\zeta_1 = 1,41543$ dan $\zeta_2 = 2,58325$ yang berada pada rentang ζ_1 dan ζ_2 yang telah ditentukan sebelumnya, sehingga tidak perlu dilakukan pencarian di luar rentang tersebut. Hasil nilai ζ_1 memiliki nilai yang hampir sama dengan nilai optimasi ζ_1 milik Roetti & Clementi [4] sebesar 1,45363, nilai tersebut terpaut sekitar 0,0382. Sedangkan untuk nilai ζ_2 , nilai hasil optimasi terpaut cukup besar dengan hasil milik Roetti & Clementi [4] yang memiliki nilai 2,91093, dengan kata lain nilai hasil optimasi ζ_2 memiliki selisih nilai 0,32768.

Tabel 1. Perbandingan hasil optimasi nilai eksponen orbital ζ_1 dan ζ_2 .

	Perhitungan ini	Roetti & Clementi (1974) [4]
ζ_1	1,41543	1,45363
ζ_2	2,58325	2,91093
Energi keadaan dasar	-2,87362 Hartree (-78,195 eV)	-2,86168 Hartree (77,87 eV)
Nilai eksperimen	-79,0 eV [6]	

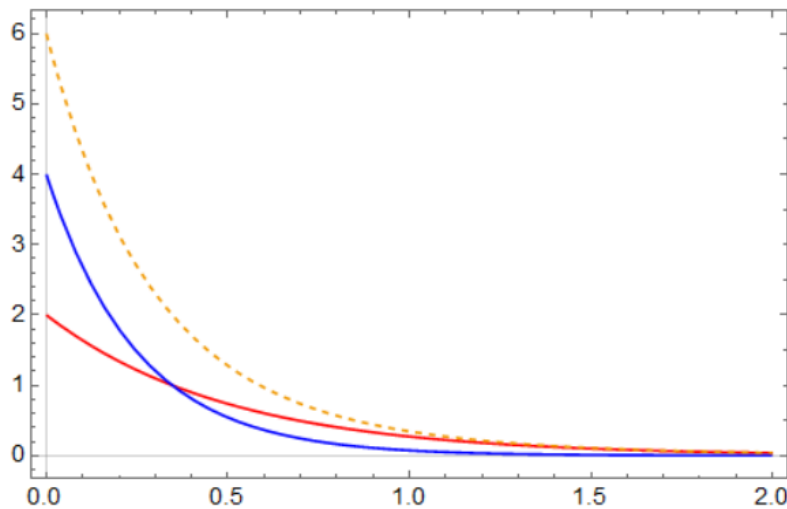
Nilai ζ_1 dan ζ_2 yang telah dioptimalisasi menghasilkan nilai energi keadaan dasar atom Helium sebesar -2,87362 Hartree, sedangkan untuk nilai ζ_1 dan ζ_2 hasil optimalisasi Roetti & Clementi [4] menghasilkan energi keadaan dasar atom Helium sebesar -2,86168 Hartree. Kedua nilai tersebut memiliki selisih sebesar 0,01194 Hartree. Namun, jika dibandingkan dengan nilai energi keadaan dasar atom Helium hasil eksperimen dari Bergeson dkk [5] yang memiliki nilai -2,9037225 Hartree, maka nilai energi keadaan dasar atom Helium hasil komputasi yang paling mendekati adalah nilai energi keadaan dasar yang diperoleh pada penelitian kami dengan galat 1,019 % dibanding hasil milik Roetti & Clementi.



Gambar 4. Grafik permukaan nilai energi ϵ (sumbu vertikal) sebagai fungsi dari ζ_1 (sumbu horizontal dengan skala 1-2) dan ζ_2 (sumbu horizontal dengan skala 2-3).

Pada tahap ini, interpretasi kedua nilai ζ (atau yang lebih umum disebut sebagai pendekatan *double-zeta basis sets*) [8], sudah tidak lagi berupa muatan efektif yang dirasakan elektron oleh gaya elektromagnetik dari inti atom, melainkan fleksibilitas aproksimasi fungsi gelombang terhadap sistem riil dari elektron pada Helium tersebut. Ini dapat dilihat dari bagaimana perilaku nilai ζ pada orbital Slater. Ketika nilai ζ membesar, maka kurva terhadap r akan semakin mencekung keatas (lebar r semakin sempit). Penggunaan dua buah nilai ζ akan mampu mengakomodasi bentuk riil distribusi peluang elektron yang lebih cekung kedalam, namun juga lebih melandai kearah radial yang tidak mungkin dicapai oleh pendekatan satu fungsi orbital dengan satu nilai ζ saja. Penggunaan pendekatan *double-zeta* ini menjadi sangat penting dalam kasus aproksimasi orbital p pada

molekul yang memiliki kedua ikatan σ dan π , yang memiliki distribusi peluang elektron yang sangat berbeda.[8]



Gambar 5. Ilustrasi variasi eksponen orbital Slater, dengan sumbu-x adalah r dan sumbu-y adalah $f(r)$. Garis merah menunjukkan fungsi $f(r) = \frac{1}{2}\exp(-r)$, garis biru menunjukkan fungsi $f(r) = \frac{1}{4}\exp(-2r)$, dan garis putus-putus menunjukkan kombinasi linier keduanya.

KESIMPULAN

Nilai ζ_1 dan ζ_2 pada fungsi basis Slater metode HFR yang paling optimum memiliki nilai 1,41543 dan 2,58325 yang menghasilkan energi keadaan dasar atom Helium sebesar -2,87362 Hartree dengan galat 1,019% jika dibandingkan dengan nilai energi keadaan dasar Helium hasil eksperimen yang sebesar -79,0 eV. [6]

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Program Studi Fisika Institut Teknologi Bandung atas diselenggarakannya kelas Teori Orbital Kuantum yang diampu oleh Dr. Inge M. Sutjahja.

REFERENSI

1. J. Li, N. D. Drummond, P. Schuck, V. Olevano, *Comparing many-body approaches against the helium atom exact solution*, arXiv:1801.09977v3 (2019).
2. H. Nakashima, H. Nakatsuji, *Solving the Schrodinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method*, The Journal of Chemical Physics **127**, 224104 (2007).
3. M. O. Tjia, I.M. Sutjahja, *Orbital Kuantum: Pengantar Teori dan Contoh Aplikasinya*, Karya Putra Darwati, Bandung (2012)
4. C. Roetti, E. Clementi, *Simple basis sets for molecular wavefunction containing atom from Z=2 to Z=54*, Journal of Chemical Physics **60**, 12 (1974)
5. S. D. Bergeson, A. Balakrishnan, K. G. H. Baldwin, T. B. Lucatorto, J. P. Marangos, T. J. McIlrath, T. R. O'Brian, *Measurement of the He Ground State Lamb Shift via the Two-Photon $1S\ 1-2S\ 1$ Transition*, Physical Review Letters **80**, 16 (1998) 3475.
6. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edisi ke-84, CRC Press. Boca Raton, Florida (2003)
7. D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, edisi ke-2, Pearson Education, New Jersey (2005)
8. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, edisi ke-2, John Wiley & Sons (2007)