



**UNIVERSITI PUTRA MALAYSIA**

**PENDEKATAN KOMPUTER PERIBADI TERHADAP  
PENGIRAAN JUMLAH TENAGA KEADAAN DASAR  
BAGI ATOM DAN MOLEKUL RINGKAS**

**MOHD FITRI BIN ABDUL RAHMAN**

**FSAS 1999 6**

**PENDEKATAN KOMPUTER PERIBADI TERHADAP  
PENGIRAAN JUMLAH TENAGA KEADAAN DASAR  
BAGI ATOM DAN MOLEKUL RINGKAS**

**MOHD FITRI BIN ABDUL RAHMAN**

**MASTER SAINS  
UNIVERSITI PUTRA MALAYSIA**

**1999**



**PENDEKATAN KOMPUTER PERIBADI TERHADAP  
PENGIRAAN JUMLAH TENAGA KEADAAN DASAR  
BAGI ATOM DAN MOLEKUL RINGKAS**

**Oleh**

**MOHD FITRI BIN ABDUL RAHMAN**

**Tesis ini Dikemukakan bagi Memenuhi Keperluan Ijazah Master Sains  
di Fakulti Sains dan Pengajian Alam Sekitar  
Universiti Putra Malaysia**

**September 1999**



## PENGHARGAAN

Setinggi-tinggi kesyukuran dipanjatkan ke hadrat Allah SWT yang telah memberi keizinan dan kekuatan untuk menghasilkan tulisan tesis ini. Selawat dan salam buat junjungan besar Nabi Muhammad SAW, keluarga dan para sahabat seluruhnya.

Pertama sekali sebesar-besar penghargaan dan jutaan terima kasih kepada penyelia penyelidikan **Dr. Zainul Abidin Hassan** di atas segala tunjuk ajar dan teguran membina dalam proses menyiapkan tesis ini. Ucapan terima kasih juga kepada Ahli Jawatankuasa Penyeliaan yang lain, iaitu **Dr. Hishamuddin Zainuddin**, **Dr. Zainal Abidin Talib** dan **Dr. Mohd Zobir Hussein** di atas segala pandangan yang membina dalam projek ini.

Tidak lupa terima kasih juga kepada Dr. Taufiq Yap Yun Hin dan rakan-rakan yang telah banyak memberi dorongan dan galakan dalam proses menyiapkan projek ini.

Akhir sekali, jutaan terima kasih tidak terhingga buat emak saya Hajjah Jamilah Hj. Musa, kakak, abang-abang, seisi keluarga yang lain dan tidak ketinggalan isteri saya Noor Huda Mohd Tajuddin serta anak kami Ahmad Nabil di atas pengorbanan masa dan tenaga serta kasih sayang; doa juga harapan daripada kalian semua untuk terus berjuang menyiapkan tesis ini.



## ISI KANDUNGAN

Muka surat

PENGHARGAAN.....	ii
SENARAI JADUAL.....	vi
SENARAI RAJAH.....	vii
SENARAI SIMBOL DAN SINGKATAN.....	viii
ABSTRAK.....	ix
ABSTRACT.....	x
 <b>BAB</b>	
<b>I PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
Pengenalan.....	1
Objektif dan Bidang Kajian.....	1
 <b>II KAJIAN LEPAS.....</b>	 <b>4</b>
Paghampiran Hartree-Fock.....	4
Paghampiran Hartree-Fock-Roothaan.....	5
Paghampiran Thomas-Fermi.....	5
Paghampiran $X\alpha$ .....	7
 <b>III TEORI.....</b>	 <b>9</b>
Pengenalan.....	9
Paghampiran Hartree-Fock.....	11
Masalah Dua Elektron.....	14
Sistem Berbilang Elektron.....	17
Paghampiran Hartree-Fock-Roothaan.....	22
Matriks Bertindan.....	23
Matriks Fock.....	23
Paghampiran Thomas-Fermi.....	25
Dari Sudut Elektrostatik.....	25
Dari Sudut Statistik Kuantum.....	26
Keupayaan Elektron.....	29
Tenaga Kinetik.....	29
Tenaga Keupayaan.....	31
Jumlah Tenaga.....	33
Teknik $X\alpha$ .....	34
 <b>IV METODOLOGI.....</b>	 <b>39</b>
Bahasa Pengaturcaraan.....	39
Kaedah Berangka.....	39
Kaedah Paghampiran Hartree-Fock untuk Atom.....	41
Kaedah Penyelesaian.....	41



Penerangan Kod Program.....	41
Program Utama.....	42
SFGHidrogenik.....	42
SKetumpatan.....	42
SFock.....	43
SFGSatuZarah.....	44
SPoisson.....	46
STenaga.....	46
Penerangan Carta Alir.....	47
Penghampiran Hartree-Fock-Roothaan untuk Molekul Ringkas.....	50
Kaedah Penyelesaian.....	51
Penerangan Program.....	51
SMatrik Bertindan.....	52
STenaga Kinetik.....	53
Skeupayaan.....	54
SKamiran Dua E.....	55
Bentuk Matrik H.....	56
Bentuk Matrik S.....	56
STransformasi Matrik.....	57
SBentuk Matrik 2 Elektron.....	57
SBentuk Matrik G.....	58
FOCK.....	58
Elek.....	58
SDarab 2 Matrik.....	59
SPenjuru Matrik.....	59
Sketumpatan.....	60
Sprint Output Matrik.....	60
Penerangan Carta Alir.....	60
Kaedah Penghampiran Thomas-Fermi.....	64
Kaedah Penyelesaian.....	64
Penerangan Kod Program.....	64
Program Utama.....	64
Subprogram Rungga Kutta.....	65
Subprogram Ketumpatan.....	67
Subprogram TENKINETIK.....	67
Subprogram TENELEKNUK.....	67
Subprogram TENTolakan EE.....	68
Penerangan Carta Alir Program.....	68
Kaedah Penghampiran $X\alpha$ .....	70
Kaedah Penyelesaian.....	70
Penerangan Kod Program.....	70
Program Utama.....	70
SFGHidrogenik.....	71
Sketumpatan.....	71
SPoisson.....	71
SPTenaga Keupayaan $X\alpha$ .....	72
SPKinetik.....	72



SPTenEN.....	72
SPTenagaEE.....	72
SPTenTukarGanti.....	73
SPKf.....	73
SPNumerov.....	74
SPRoot.....	74
Penerangan Carta Alir.....	75
<b>V    KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN.....</b>	<b>79</b>
Penghampiran Hartree-Fock untuk Atom.....	79
Keputusan dan Perbincangan.....	80
Penghampiran Hartree-Fock untuk Molekul Ringkas.....	84
Keputusan dan Perbincangan.....	84
Penghampiran Thomas-Fermi.....	85
Keputusan dan Perbincangan.....	85
Penghampiran Hartree-Fock-Slater ( $X\alpha$ ).....	88
Keputusan.....	88
<b>VI    KESIMPULAN.....</b>	<b>91</b>
<b>BIBLIOGRAFI.....</b>	<b>93</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>95</b>
A    Pembuktian Persamaan.....	96
B    Kod Program Penghampiran Hartree-Fock.....	100
C    Kod Program Penghampiran Hartree-Fock-Roothaan.....	122
D    Kod Program Penghampiran Thomas-Fermi.....	142
E    Kod Program Penghampiran $X\alpha$ .....	150
<b>BIODATA.....</b>	<b>162</b>



## SENARAI JADUAL

Jadual		Muka surat
5.1	Keputusan Program Penghampiran Hartree-Fock bagi Atom-atom He hingga Ne.....	81
5.2	Perbandingan Keputusan Tenaga Dasar yang Dikira dengan Keputusan Penyelidik Terdahulu dan Peratus Perbezaan Dibandingkan dengan Nilai Ujikaji (Fraga, Karwowksi dan Saxena 1976).....	82
5.3	Keputusan Pengiraan Penghampiran Hartree-Fock-Roothaan untuk Molekul-molekul Ringkas (molekul yang mempunyai elektron memenuhi petala sahaja).....	84
5.4	Perbandingan Keputusan Pengiraan Persamaan Thomas-Fermi.....	86
5.5	Keputusan Pengiraan Tenaga Dasar Menggunakan Teknik Penghampiran Thomas-Fermi dan Dibandingkan dengan Nilai Ujikaji (Fraga, Karwowksi dan Saxena 1976).....	87
5.5	Keputusan Penghampiran $X\alpha$ Dibandingkan dengan Penghampiran Hartree-Fock oleh Koonin (1986), Fischer (1977), Bunge (1992) dan Nilai Ujikaji (1976). Peratus Perbezaan Dibandingkan dengan Nilai Ujikaji (Fraga, Karwowksi dan Saxena 1976).....	90



## SENARAI RAJAH

<b>Rajah</b>		<b>Muka surat</b>
4.1 (a)	Carta Alir Penghampiran Hartree-Fock.....	49
4.1 (b)	Carta Alir Penghampiran Hartree-Fock.....	50
4.2	Carta Alir Penghampiran Hartree-Fock-Roothaan.....	62
4.3	Carta Alir Penghampiran Thomas-Fermi.....	69
4.4 (a)	Carta Alir Penghampiran $X\alpha$ .....	77
4.4 (b)	Carta Alir Penghampiran $X\alpha$ .....	78
5.1	Graf Perbezaan Keputusan Tenaga Dasar Dibandingkan dengan Nilai Ujikaji (Fraga, Karwowksi dan Saxena, 1976)..	83
5.2	Graf Peratus Perbezaan Hasil Kajian ini Yang Dibandingkan Dengan Nilai Ujikaji (Fraga, Karwowksi dan Saxena, 1976) Lawan Nombor Atom.....	88



## SENARAI SIMBOL DAN SINGKATAN

$a_o$	jejari Bohr
$\rho$	ketumpatan elektron
$p$	momentum
$\Phi$	keupayaan
$e$	cas elektron
$h$	pemalar Planck
$\nu$	pemalar Planck ternisbah
$m$	jisim elektron
$\Psi$	Fungsi Gelombang
$H$	Hamiltonan
$\gamma(1,1')$	Matriks ketumpatan peringkat pertama
$\Gamma(12,1'2')$	Matriks ketumpatan peringkat kedua
$E_x$	Tenaga tukarganti-korelasi
$E_c$	Tenaga Coulomb
$U_c$	Keupayaan Coulomb
$U_x$	keupayaan efektif tukarganti
$T_n$	Jumlah tenaga kinetik
$T_v$	Jumlah tenaga kinetik per unit isipadu
$V$	Tenaga keupayaan
$V_{en}$	Tenaga keupayaan tarikan elektron-nukleus
$V_{ee}$	Tenaga keupayaan tolakan elektron-elektron
$l$	Momentum sudut
$n$	Nombor kuantum jejari

Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Putra Malaysia sebagai memenuhi keperluan untuk ijazah Master Sains.

## **PENDEKATAN KOMPUTER PERIBADI KE ATAS PENGIRAAN JUMLAH TENAGA KEADAAN DASAR UNTUK ATOM DAN MOLEKUL RINGKAS**

Oleh

**MOHD FITRI BIN ABDUL RAHMAN**

**September 1999**

**Pengerusi: Zainul Abidin Hassan, Ph.D.**

**Fakulti: Sains dan Pengajian Alam Sekitar**

Pengiraan tenaga bagi atom dan molekul merupakan salah satu bidang utama dalam kuantum kimia. Pelbagai teknik penghampiran digunakan dalam projek ini iaitu penghampiran Hartree-Fock, penghampiran Hartree-Fock-Roothaan, penghampiran Thomas-Fermi, dan penghampiran  $X\alpha$ . Tujuan utama pelbagai penghampiran dikaji adalah untuk mencari kaedah atau teknik yang paling hampir dengan nilai ujikaji serta mengambil masa yang tersingkat dalam pengaturcaraan program. Bahasa pengaturcaraan C dan C++ telah digunakan.

Keputusan yang didapati telah dibandingkan dengan keputusan penyelidik terdahulu. Kajian ini menunjukkan bagi penghampiran Hartree-Fock, didapati bahawa semakin besar atom, keputusan yang didapati menghampiri dengan nilai teori berbanding nilai dari keputusan dengan penghampiran lain. Manakala bagi penghampiran Hartree-Fock-Roothaan, keputusan yang didapati konsisten apa yang dijalankan oleh penyelidik terdahulu. Bagi penghampiran Thomas-Fermi pula purata ralat didapati adalah sebanyak 30% dan keputusan penghampiran  $X\alpha$  juga didapati kurang memuaskan.



Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Putra Malaysia in fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science.

**PERSONAL COMPUTER APPROACH FOR CALCULATION OF GROUND STATE TOTAL ENERGY FOR ATOMS AND SMALL MOLECULES**

By

**MOHD FITRI BIN ABDUL RAHMAN**

**September 1999**

**Chairman: Zainul Abidin Hassan, Ph.D.**

**Faculty: Science and Environmental Studies**

Energy calculations for atoms and molecules is a major part of quantum chemistry. In this project, a variety of approximations were used namely, Hartree-Fock approximation, Hartree-Fock-Roothaan approximation, Thomas-Fermi approximation and  $X\alpha$  approximation. The main objectives of this study are to find which approximation is more accurate when compared to the experimental values and which consumes less computing time. Computer languages C and C++ were used in this project.

The results obtained in this project were compared with those of other researchers. For Hartree-Fock approximation, the results obtained for bigger atoms are close to the theoretical values as compared to the other approximation techniques. The results for Hartree-Fock-Roothaan approximation are consistent to those obtained by previous researchers. For the Thomas-Fermi approximation an average error of around 30% was found, while the results for the  $X\alpha$  approximation are found to be unsatisfactory.



## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **Pengenalan**

Dalam projek ini pengiraan tenaga dasar atom atau molekul ringkas dikira dengan pelbagai teknik penghampiran. Pengiraan tenaga dasar merupakan asas penting untuk mengetahui sifat-sifat kimia dan fizikal sistem. Teknik penghampiran yang digunakan untuk mengira tenaga dasar bagi atom ialah teknik penghampiran Hartree-Fock, model Thomas-Fermi dan Teknik  $X\alpha$  manakala teknik pengiraan Hartree-Fock Roothaan digunakan untuk mengira tenaga dasar bagi molekul.

Teknik Penghampiran Hartree-Fock merupakan teknik penghampiran terawal dan piawai bagi mengira tenaga keadaan dasar atom. Manakala pengiraan tenaga dasar bagi molekul pelbagai teknik penghampiran boleh digunakan seperti Hartree-Fock Roothaan dan Teknik  $X\alpha$ . Dalam projek ini hanya penghampiran Hartree-Fock-Roothaan digunakan untuk mengira tenaga dasar bagi molekul ringkas.

#### **Objektif dan Bidang Kajian**

Dalam kajian ini pelbagai teknik penghampiran yang digunakan. Pengiraan tenaga dasar daripada pelbagai teknik penghampiran ini telah dikira pada atom dan molekul kecil.

Komputer peribadi digunakan untuk memudahkan pengiraan tenaga dasar sesuatu sistem. Dalam kajian ini bahasa pengaturcaraan C dan C++ digunakan untuk membuat pengiraan. Objektif-objektif kajian ini ialah

1. Mengira jumlah tenaga dasar atom dan molekul ringkas dengan menggunakan pelbagai teknik penghampiran.
2. Membina perisian komputer untuk memudahkan pengiraan tenaga dasar atom dan molekul ringkas untuk kegunaan penyelidik-penyelidik.

Buat permulaan, penghampiran Hartree-Fock digunakan untuk mengira tenaga dasar bagi atom Helium hingga Neon. Pada peringkat awal, persamaan Schrodinger satu elektron diselesaikan untuk mendapatkan fungsi gelombang. Seterusnya pengiraan jumlah tenaga boleh dikira melalui fungsi gelombang ini. Jumlah tenaga dasar atom adalah hasil tambah antara tenaga kinetik dan tenaga keupayaan.

Kedua, teknik penghampiran Hartree-Fock-Roothaan digunakan untuk mengira tenaga dasar bagi molekul ringkas seperti molekul hidrogen ( $H_2$ ),  $HeH^+$  dan nitrogen ( $N_2$ ). Penyelesaian perkiraan teknik ini banyak menggunakan kaedah matriks.

Ketiga, teknik penghampiran Thomas-Fermi dilakukan untuk atom-atom yang berpandukan ketumpatan elektron. Dalam teknik penghampiran Thomas-Fermi ini, penyelesaian Schrodinger tidak perlu diselesaikan. Sebaliknya, kita perlu menyelesaikan

persamaan Thomas-Fermi yang lain. Seterusnya jumlah tenaga dasar boleh dikira dari penyelesaian persamaan Thomas-Fermi tersebut.

Keempat, teknik  $X\alpha$  pula digunakan untuk mengira tenaga dasar bagi atom-atom He, Li, Ar dan Ne. Teknik  $X\alpha$  merupakan teknik berfungsi ketumpatan yang hampir sama dengan teknik penghampiran ketumpatan tempatan (TPKT) jika tenaga korelasi diabaikan. Persamaan orbital Kohn-Sham perlu diselesaikan dulu untuk mendapatkan fungsi gelombang. Selepas itu, jumlah tenaga boleh dikira daripada hasil tambah tenaga kinetik, tenaga coulomb dan tenaga keupayaan.

## BAB II

### KAJIAN LEPAS

#### Penghampiran Hartree-Fock

Penghampiran Hartree-Fock diperkenalkan oleh Hartree (1928) dan Fock (1930). Hartree telah membuat penghampiran pengiraan fungsi gelombang berbilang zarah kepada pengiraan fungsi gelombang satu zarah sahaja manakala Fock telah menambah syarat statistik Fermi dengan menggunakan penentu Slater kepada penghampiran tersebut. Oleh yang demikian, penghampiran tersebut dikenali sebagai penghampiran Hartree-Fock.

Pengiraan jumlah tenaga dasar untuk atom-atom telah dibuat oleh Fischer (1977). Beliau menggunakan kaedah berbilang konfigurasi berangka Hartree-Fock ('numerical multiconfiguration') yang dikodkan dalam komputer dengan sistem operasi OS/360-MVT dan sistem operasi HASP II dalam komputer S360/75. Bahasa pengaturcaraan yang digunakan ialah Fortran. Hasil ketepatan adalah sehinggake tujuh titik perpuluhan. Pengiraan dibuat untuk atom He hingga ke atom Xe di dalam jadual perkalaan.

Selanjutnya Koonin (1986) telah mengira tenaga dasar atom dengan hanya menggunakan bahasa pengaturcaraan Basic pada komputer peribadi. Perbandingan teknik Hartree-Fock dan Roothaan-Hartree-Fock dalam mengira jumlah tenaga dasar untuk atom He hingga atom Xe telah dikaji oleh Bunge (1992). Dalam artikel ini beliau



menggunakan bahasa pengaturcaraan Fortran dan menggunakan komputer IBM RS/6000 model 520. Ketepatan tenaga yang dikira adalah sehingga ke sepuluh titik perpuluhan.

### **Penghampiran Hartree-Fock-Roothaan**

Penghampiran Hartree-Fock-Roothaan berasal daripada penghampiran Hartree-Fock. Roothaan (1951) telah mencadangkan fungsi gelombang boleh dikembangkan sebagai kombinasi linear fungsi tertentu yang dipanggil fungsi asas. Persamaan 'integro-differential' Hartree-Fock telah diringkaskan kepada sistem persamaan aljabar tak linear. Kaedah penyelesaiannya adalah sama dengan penghampiran Hartree-Fock iaitu menggunakan teknik medan swa-tekal ('self consistent field'). Hasil yang didapati adalah lebih tepat daripada penghampiran Hartree-Fock.

Szabo dan Ostlund (1989) telah membuat pengiraan untuk molekul hidrogen dengan menggunakan bahasa pengaturcaraan Fortran. Set asas yang digunakan adalah STO-3G, iaitu gabungan daripada fungsi asas Slater dan fungsi asas Gaussian. Hasil yang didapati menghampiri nilai ujikaji.

### **Penghampiran Thomas-Fermi**

Teknik penghampiran berdasarkan ketumpatan elektron telah dibuat oleh Thomas (1927) dan Fermi (1928). Teknik penghampiran Thomas-Fermi mengandaikan elektron

bergerak bebas atau tidak berinteraksi antara satu sama lain. Tenaga kinetik boleh didapati daripada penghampiran tempatan berdasarkan elektron bebas tersebut. Tenaga keupayaan pula boleh didapati dengan menyelesaikan persamaan Poisson.

Krutter (1982) telah menyelesaikan perkamiran persamaan Thomas-Fermi dari sifar kepada infiniti. Beliau menggunakan kaedah persamaan Runge-Kutta peringkat kedua untuk perkamiran  $\chi$  dan kaedah persamaan Runge-kutta peringkat pertama untuk perkamiran  $\chi'$ . Fungsi  $\chi'$  adalah terbitan untuk fungsi dalam persamaan [2.1]. Perkamiran ini dihentikan apabila  $\chi$  bernilai negatif. Persamaan untuk fungsi  $\chi$  diberi oleh

$$\chi(r) = \frac{r}{Ze} [\Phi(r) - \Phi(R)], \quad [2.1]$$

di mana  $r$  adalah jejari kecil,  $R$  ialah jejari besar,  $Z$  adalah nombor atom,  $e$  adalah cas dan  $\Phi$  ialah keupayaan dan persamaan Thomas-Fermi diberi oleh,

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = \frac{\chi(x)^{3/2}}{\sqrt{x}}. \quad [2.2]$$

Bethe dan Jackiw (1986) telah menggunakan model Thomas-Fermi untuk mendapatkan tenaga keupayaan efektif dan ketumpatan elektron yang mengelilingi nukleus. Mereka mendapati kaedah berangka untuk menyelesaikan persamaan Thomas-Fermi untuk sebahagian cerun awal dan penyelesaian boleh ditulis dalam bentuk siri yang semi tertumpu ('semi convergent') iaitu,  $\chi(x) = 1 - a_2x + a_3x^{3/2} + a_4x^2 + \dots$  di mana

$a_3 = 4/3$ ,  $a_4 = 0$  dan  $\chi'(0) = -a_2$ . Terdapat tiga tahap penyelesaian yang boleh didapati daripada siri ini. Pertama, yang mengandungi penyelesaian menghilang apabila  $x = x_0$ . Penyelesaian ini mempunyai nilai  $a_2$  yang lebih besar daripada nilai yang kritikal. Dengan  $a_2$  yang lebih kecil daripada nilai kritikal, satu lagi tahap penyelesaian dijumpai, di mana penyelesaian yang tidak hilang di mana sahaja dan terpesong untuk nilai  $x$  yang besar. Apabila  $a_2$  bersamaan dengan nilai kritikal, satu lagi tahap penyelesaian boleh didapati di mana asimptotik kepada paksi  $x$ . Penemuan kaedah berangka untuk nilai awal kritikal bagi cerun memberikan  $a_2 = \chi'(0) = 1.5880710$ , di mana nilai ini hampir kepada nilai yang diberi oleh Krutter (1982).

March (1975) telah menggunakan penghampiran Thomas-Fermi untuk mengira tenaga bagi atom-atom yang mempunyai nombor atom dari 2 sehingga 90. Beliau telah membandingkan keputusan yang didapati dengan Foldy (1951) di mana Foldy menggunakan teknik Hartree-Fock. Keputusan yang didapati kurang tepat berbanding dengan teknik Hartree-Fock.

### **Teknik $X\alpha$**

Teknik  $X\alpha$  direka oleh Slater (1951), yang merupakan ringkasan daripada teknik Hartree-Fock. Dia membuat penghampiran operator Fock bukan setempat yang kompleks kepada operator setempat yang ringkas berpandukan model gas elektron yang seragam. Persamaan yang terhasil dipanggil persamaan  $X\alpha$  atau kadang-kadang dipanggil persamaan Hartree-Fock-Slater.

Pengiraan tenaga bagi atom-atom dalam jadual perkalaan telah dibuat oleh Herman dan Skillman (1963) dengan menggunakan bahasa pengaturcaraan Fortran II. Mereka menggunakan komputer model IBM 7090 untuk mengujikarakan ('run') program tersebut. Keputusan yang didapati menghampiri nilai ujikaji.

## BAB III

### TEORI

#### Pengenalan

Sifat-sifat bahan diperihalkan oleh fungsi gelombang. Salah satu sifat bahan yang hendak dikira ialah tenaga dasar. Untuk ini, fungsi gelombang bahan perlu diperolehi. Ia didapati dengan menyelesaikan persamaan Schrodinger.

Persamaan Schrodinger tidak bersandar pada masa bagi sistem berbilang zarah ialah,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad [3.1]$$

yang mana  $\hat{H}$  ialah operator Hamiltonan,  $\Psi$  ialah fungsi eigen dan  $E$  adalah nilai eigen. Disebabkan penyelesaian analitik sukar diperolehi, penghampiran digunakan untuk mengira fungsi gelombang. Teknik medan swa tekal digunakan untuk menentukan keadaan dasar tenaga. Mengikut prinsip variasi, keadaan dasar fungsi eigen,  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , ialah fungsi yang meminimakan nilai jangkaan  $\hat{H}$ ,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E \quad [3.2]$$

dengan andaian  $\Psi$  mematuhi prinsip eksklusi Pauli dan ternormal.

Untuk teknik variasi, ambil  $\Psi$  sebagai sebarang fungsi cubaan  $\varphi$ . Setelah menggunakan

teknik variasi maka hasil tenaga yang perolehi lebih besar atau sama dengan tenaga sebenar yang didapati daripada fungsi gelombang sebenar  $\Psi$ ,  $E[\varphi] \geq E_{\text{sebenar}}[\Psi]$ . Jika  $E[\varphi] = E[\Psi]$ , maka fungsi tekaan  $\varphi$  adalah bersamaan dengan fungsi gelombang sebenar  $\varphi = \Psi$ .

Fungsi tekaan yang telah digunakan oleh Hartree ialah untuk gelombang berbilang  $\Psi$  zarah adalah hasil darab fungsi gelombang tunggal sahaja  $\psi_i$  iaitu

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_n. \quad [3.3]$$

Seterusnya Fock menambahkan statistik Fermi untuk menghasilkan penghampiran Hartree-Fock. Ini dilakukan dengan menggunakan penentu Slater untuk fungsi gelombang. Dengan itu fungsi gelombang tersebut akan mematuhi prinsip pengecualian Pauli, ataupun mengikut statistik Fermi:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \det \psi_\alpha(x_j). \quad [3.4]$$

Penghampiran Hartree-Fock-Slater atau  $X\alpha$  pula dibuat oleh Slater. Beliau menggantikan operator Fock yang kompleks kepada operator keupayaan tukar ganti yang lebih ringkas.

## Penghampiran Hartree-Fock

Penghampiran Hartree-Fock merupakan teknik penghampiran yang awal bagi mengira sifat-sifat berbilang elektron bagi atom dan ion. Dalam penghampiran ini setiap elektron diwakili oleh fungsi gelombang satu zarah. Fungsi gelombang ini boleh didapati dengan menyelesaikan persamaan Schrodinger satu zarah.

Hamiltonan berbilang ( $N$ ) elektron bergerak mengelilingi nukleus dengan cas  $Z$  diberi oleh,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad [3.5]$$

yang mana  $r_i$  adalah kedudukan elektron  $i$ ,  $m$  ialah jisim elektron,  $e$  ialah cas elektron, dan  $r_{ij}$  ialah jarak antara elektron  $i$  dengan  $j$ . Sebutan pertama mewakili tenaga kinetik, manakala sebutan yang kedua mewakili daya tarikan Coulomb elektron-nukleus dan sebutan yang ketiga ialah daya tolakan antara dua elektron.

Kaedah medan swa-tekal adalah berdasarkan prinsip variasi Rayleigh-Ritz, yang menyatakan keadaan dasar bagi fungsi eigen Hamiltonan,  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , adalah fungsi gelombang yang boleh meminimakan nilai jangkaan  $\hat{H}$  seperti dalam persamaan [3.2].  $\Psi$  mematuhi prinsip pengecualian Pauli (iaitu anti-simetri dibawah saling berubah antara dua nilai  $x$ ) dan yang boleh dinormalkan kepada uniti:

$$\int |\Psi|^2 d^N x = 1 \quad [3.6]$$

(Simbol  $d^N x$  bermakna perkamiran ke atas semua koordinat ruang dan hasil tambahan koordinat spin bagi bilangan elektron  $N$ ).

Jadi penghampiran Hartree-Fock adalah berdasarkan fungsi gelombang tekaan sebagai penentu Slater seperti dalam persamaan [3.4] yang mana  $\psi_\alpha(x)$  adalah fungsi gelombang satu zarah yang ortonormal.

Dengan menggunakan sifat penentu, adalah mudah untuk melihat  $\Psi$  mematuhi sifat anti-simetri di bawah tukar ganti dua elektron dan  $\Psi$  ternormal mengikut persamaan [3.6]. Jika fungsi gelombang satu zarah adalah ortonormal maka

$$\int \psi_\alpha^*(x) \psi_{\alpha'}(x) dx = \delta_{\alpha\alpha'} \quad [3.7]$$

yang mana  $\delta_{\alpha\alpha'} = \begin{cases} 1 & \text{bila } \alpha = \alpha' \\ 0 & \text{bila } \alpha \neq \alpha' \end{cases}$ .

Di samping itu, operator Hamiltonan dalam persamaan [3.5] tidak melibatkan pembolehubah spin elektron. Oleh yang demikian fungsi gelombang satu zarah boleh ditulis sebagai hasil darab fungsi ruang dan spin,

$$\psi_\alpha(x) = \chi_\alpha(r) |\sigma_\alpha\rangle, \quad [3.8]$$



yang mana  $\sigma_\alpha = \pm\frac{1}{2}$  ialah unjuran spin  $\alpha$  dan  $\chi(r)$  adalah fungsi ruang. Keadaan ortonormal dalam persamaan [3.7] menjadi,

$$\delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}} \int \chi_\alpha^*(r) \chi_{\alpha'}(r) d^3r = \delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}}. \quad [3.9]$$

Oleh itu orbital menjadi ortogonal disebabkan oleh ruang atau pergantungan ruang.

Pengiraan tenaga menggunakan fungsi gelombang seperti yang ditakrifkan dalam persamaan [3.4] dan [3.8] adalah secara terus. Didapati ungkapan jumlah tenaga ialah

$$E = \sum_{\alpha=1}^N \langle \alpha | \frac{p^2}{2m} | \alpha \rangle + \int \left[ -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} \phi(r) \right] \rho(r) d^3r - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'=1}^N \delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}} \langle \alpha \alpha' | \frac{e^2}{r_y} | \alpha' \alpha \rangle. \quad [3.10]$$

Dalam persamaan ini, tenaga kinetik bagi satu elemen matriks ialah

$$\langle \alpha | \frac{p^2}{2m} | \alpha \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \chi_\alpha^*(r) \nabla^2 \chi_\alpha(r) d^3r, \quad [3.11]$$

manakala ketumpatan elektron ialah hasil jumlah ketumpatan zarah tunggal.