

DOI: doi.org/10.21009/03.1201.FA16

PENDEKATAN FUNGSI BASIS SATU DIMENSI UNTUK MENYELESAIKAN PERSAMAAN SCHRÖDINGER UNTUK SISTEM ATOM DAN MOLEKUL MULTI-ELEKTRON

Yanoar Pribadi Sarwono^{a)}*Pusat Riset Fisika Kuantum, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Tangerang Selatan 15314, Indonesia*Email: ^{a)}yano001@brin.go.id

Abstrak

Belakangan ini, kami berhasil menyelesaikan persamaan Schrödinger untuk atom multi-elektron dengan menggunakan pendekatan kombinasi linier fungsi basis satu dimensi. Implementasi fungsi basis satu dimensi memungkinkan pemisahan masalah atom menjadi komponen Cartesiannya, tidak seperti metode struktur elektronik standar yang melakukan pemisahan atas partikel. Matriks Hamiltonian dari seluruh elektron yang bersifat sparse dihasilkan dengan metode *finite-difference* dan pada orde standar. Kemudian sistem satu dimensi terkait dijadikan sebagai fungsi gelombang percobaan. Hasil yang didapat disempurnakan lebih lanjut dengan *residual vector correction*. Sebagai hasil, energi total yang diperoleh bersifat konvergen dan stabil. Total energi yang diperoleh juga akurat hingga angka desimal kelima. Selain itu, proses yang berlangsung merupakan proses variational yang berasal dari batas atas hasil dari fungsi gelombang percobaan. Dengan metode ini, banyak permasalahan, terutama yang berkaitan dengan proses evaluasi elemen matriks Hamiltonian dapat diatasi. Sebagai contoh, potensial dengan multi-center yang terdapat pada kasus molekul dapat dievaluasi dengan integrasi numerik multi-dimensi yang berlangsung dengan mudah, tanpa memerlukan pembagian sistem molekul menjadi beberapa molekul dengan pusat tunggal serta tanpa perlu dilakukan transformasi Fourier. Dibandingkan dengan pendekatan standar *single-electron*, solusi yang diperoleh dapat memperhitungkan secara akurat efek *many-body* atau *electron correlation* yang dapat ditemukan dalam energi total elektron-elektron. Terlebih, fungsi gelombang Schrödinger yang dihasilkan berisi informasi yang komprehensif yang dapat digunakan untuk melakukan plot *radial correlation* dan fungsi distribusi.

Kata-kata kunci: Persamaan Schrödinger, helium, molekul hidrogen, residual vector correction.

Abstract

Recently we solved the Schrödinger equation for multi-electron atoms with the use of a linear combination of one-dimensional basis functions. The implementation of the one-dimensional basis functions allows the separation of the atomic problems into their Cartesian components, unlike the standard electronic structure methods of particle-separability. The all-electron sparse Hamiltonian matrix is generated with the standard order finite-difference method, and the corresponding one-dimensional systems become the trial wave function, continued with the refinement of the results using the residual vector correction. The converged and stable energy up to five decimal places is obtained variationally from a strictly upper bound one. Many problems associated with the evaluation matrix elements of the Hamiltonian particularly the multi-center potentials present in the molecular cases are circumvented due to the easy multi-dimensional numerical integration without any partitions of molecular systems into single-center terms and any Fourier transform. Distinctive from the standard

single-electron approach, the obtained solution treats more accurately many-body effect of electron correlation found in the electron-electron repulsion energy. Furthermore, the obtained Schrödinger wave function contains vast information sufficient for the radial correlation and distribution function.

Keywords: Schrödinger equation, helium, hydrogen molecule, residual vector correction, electron correlations.

PENDAHULUAN

Sejak Schrödinger[1, 2] merumuskan persamaan yang hingga saat ini terkenal dengan namanya di tahun 1924, peluang baru untuk melakukan perhitungan teoritis ataupun komputasi terhadap system kuantum mulai bermunculan. Energi total sebuah sistem kuantum, dan sifat-sifat fisika ataupun sifat kimia beserta proses dapat diprediksi. Pada tahun 1940, Eyring, Walter, dan Kimball menuliskan di buku pengantar tentang kimia kuantum[3] bahwa persoalan kimia sudah dapat dikonversi oleh mekanika kuantum menjadi persoalan matematika terapan. Namun demikian ketika diperhadapkan kepada persoalan sebenarnya, kita masih membutuhkan waktu yang relatif lama baik dari segi teori ataupun dari segi komputasi untuk dapat melakukan perhitungan yang akurat atas sistem kuantum terkait.

Pada tahun 1950-an dan 1960-an, Roothaan[4] dan Pople[5] melakukan perhitungan Hartree-Fock untuk mendapatkan energi dari medan rata-rata dan juga untuk memperoleh beberapa sifat fisis dan kimia atom dan molekul. Sementara itu, di tahun 1970-an and 1980-an metode yang lebih rumit yaitu metode *coupled-cluster*[6] dan *density functional theory*[7, 8] diajukan untuk memprediksi besaran energi *electron correlation*[9-12] yang merupakan perbedaan antara energi yang diperoleh lewat perhitungan Hartree-Fock dengan energi akurat dari persamaan Schrödinger multi-elektron. Dalam satu dekade terakhir ini, kita dapat melihat peningkatan minat untuk mengembangkan metode struktur elektronik yang dapat memperhitungkan efek *electron correlation* dari sedang hingga kuat. Dalam kaitan inilah, perbandingan perhitungan teori ataupun komputasi dilakukan terhadap hasil dari eksperimen sebenarnya. Dalam artikel ini, kami melakukan *review* atas kemajuan sebuah pendekatan baru untuk mempelajari efek *electron correlation* yang didasarkan kepada metode basis fungsi satu dimensi.

METODOLOGI

Metode perhitungan elektronik standar, semisal Hartree-Fock [13-15] mereduksi persoalan Schrödinger equation yang multi-elektron menjadi persamaan Schrödinger equation hanya untuk sebuah partikel. Hal ini dimungkinkan karena interaksi antar elektron satu dengan elektron lainnya diperhitungkan lewat interaksi rata-rata. Demikian pula untuk metode perhitungan elektronik standar lainnya sebagai contoh *density functional theory* yang menghubungkan secara satu per satu energi total dari keadaan dasar dengan sebuah kerapatan [16-19], persamaan Schrödinger untuk multi-elektron direduksi menjadi sebuah persamaan Kohn-Sham untuk sebuah partikel. Berbeda dengan teori Hartree-Fock, nilai eigen dan vektor eigen solusi persamaan Kohn-Sham bukan merupakan bagian dari solusi persamaan gelombang untuk multi-elektron. Vektor eigen berfungsi untuk mendapatkan kerapatan apabila dikuadratkan. Metode basis fungsi satu dimensi melakukan pendekatan yang berbeda terhadap persoalan ini. Persamaan Schrödinger multi-elektron secara langsung dipisahkan menurut komponen Cartesian setiap elektron, tidak berdasarkan atas penyederhanaan multi-elektron menjadi elektron tunggal. Pengaplikasian metode basis fungsi satu dimensi ini memiliki sejarah yang panjang. Pada tahun 1930-an persamaan Schrödinger untuk atom hidrogen berusaha diselesaikan secara numerik[20] yaitu dengan menggunakan metode *finite difference*. Setelah upaya tersebut, pengembangan metode *finite difference* seakan jarang muncul. Bila dilihat dari karya tersebut, penggunaan real space untuk memecahkan persamaan Schrödinger bukan merupakan fitur yang baru. Di akhir tahun 1970-an, penggunaan metode *finite-difference* kembali muncul [21, 22], dan kali ini sistem atom dua-elektron yaitu atom helium[23], menjadi obyek perhitungan. Perkembangan metode *finite-difference* memiliki dampak yang signifikan

terhadap metode basis fungsi satu dimensi karena ekspansi Laplacian yang merupakan operator energi kinetik di setiap komponen Cartesian dilakukan dengan metode *finite-difference* ini.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hamiltonian untuk N elektron dan m inti yang berinteraksi dengan potensial Coulomb dan yang sudah diaproksimasi dengan Born-Oppenheimer adalah[24].

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{n=1}^m \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1;n \neq m}^m \frac{Z_n Z_m}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (1)$$

Persamaan **Error! Reference source not found.** ditulis dalam satuan atom yang mengambil nilai $e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ yang dianut untuk menyederhanakan perhitungan. Di persamaan **Error! Reference source not found.**, dua buah suku pertama yang berada di dalam kurung dikenal sebagai *one-electron* operator atau juga disebut sebagai *core-Hamiltonian*. Suku ketiga merupakan *two-electron* operator yang berisi interaksi tolak-menolak antar electron. Faktor $\frac{1}{2}$ muncul di depan suku ketiga untuk mencegah *double-counting*. *Two-electron* operator inilah yang membuat persamaan Schrödinger untuk multi-elektron menjadi rumit, dan tidak dapat diselesaikan dengan metode *separable* seperti yang dapat diterapkan pada kasus atom hydrogen. Suku terakhir merupakan interaksi tolak-menolak antar sebuah inti dengan inti lain. Karena aproksimasi Born-Oppenheimer, faktor kinetik energi dari inti diabaikan lalu kontribusi potensial tolak-menolak antar inti diperhitungkan atau hadir sebagai sebuah konstanta/nilai. Fungsi gelombang N -elektron akan memenuhi persamaan Schrödinger.

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2)$$

dengan E adalah energi total dari N -elektron.

Pada *independent-particle approximation* [24, 25], persoalan N -elektron direduksi menjadi persoalan terpisah satu-elektron dengan interaksi antar electron terjadi lewat potential efektif rata-rata $V(\mathbf{r}_i)$,

$$\hat{H}_{ip} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right\} \quad (3)$$

Di sini ekspresi eksplisit potential efektif rata-rata $V(\mathbf{r}_i)$ bergantung kepada sistem yang ditinjau, kemudian bersifat *non-local*, dan memiliki kebergantungan kepada fungsi gelombang serta inti atom. Dengan pemisahan N -elektron Hamiltonian menjadi penjumlahan Hamiltonian sebuah-elektron (*one-electron*) sebanyak N kali, fungsi gelombang N -elektron Hartree $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ dapat juga dituliskan sebagai perkalian dari fungsi gelombang sebuah-elektron $\psi_i(\mathbf{r}_i), i = 1, 2, \dots, N$.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (4)$$

Persamaan Fock akan dipenuhi oleh fungsi gelombang N -elektron Hartree yang sudah diantisimetrikan sebagai sebuah fungsi gelombang fermion.

$$\hat{F}\psi_k = \epsilon_k\psi_k \quad (5)$$

dengan ϵ^k adalah energi orbital dan operator Fock \hat{F} .

Dengan asumsi bahwa komponen Cartesian setiap partikel dapat dipisahkan, Hamiltonian N -elektron dapat dituliskan sebagai penjumlahan $3N$ buah sebuah-komponen (*one-component*) Hamiltonian $\hat{H}(x_1)$ [26-29].

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \hat{H}(x_1) + \hat{H}(y_1) + \hat{H}(z_1) + \dots + \hat{H}(x_N) + \hat{H}(y_N) + \hat{H}(z_N) \tag{6}$$

di sini *one-component* Hamiltonian $\hat{H}(x_1)$ merupakan perkalian tensor dari Hamiltonian di komponen tersebut \hat{h}^{x_1} dengan matriks identitas di dimensi lainnya.

$$\hat{H}(x_1) = \hat{h}^{x_1} \otimes \hat{I}^{y_1} \otimes \hat{I}^{z_1} \otimes \dots \otimes \hat{I}^{x_N} \otimes \hat{I}^{y_N} \otimes \hat{I}^{z_N} \tag{7}$$

Sama halnya dengan metode *independent approximation*, kita dapat menuliskan fungsi gelombang N -elektron sebagai perkalian fungsi gelombang per komponen $\psi(x_{1i})$.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i,j,k,\dots,l,m,n=1}^N c_{ijk\dots lmn} \psi(x_{1i}) \psi(y_{1j}) \psi(z_{1k}) \dots \psi(x_{Ni}) \psi(y_{Nm}) \psi(z_{Nn}) \tag{8}$$

setelah menyatakan N -elektron Hamiltonian sebagai penjumlahan. Persamaan **Error! Reference source not found.** dan **Error! Reference source not found.** memisahkan N -elektron Hamiltonian berdasarkan komponen Cartesian, bukan berdasarkan asumsi bahwa partikel dapat dipisahkan, sehingga berbeda dari pendekatan perhitungan elektronik struktur pada umumnya.

Untuk mendapatkan fungsi gelombang yang baru dan lebih baik, langkah *residual vector correction* dapat diterapkan. Untuk penerapan residual vector correction yang efisien, orde lebih tinggi dapat dipertimbangkan [30]. Pada iterasi ke m , *residual vector correction* mencari fungsi

gelombang dalam arah residual $\delta^{(m)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = (\hat{H} - E^{(m)})\psi^{(m)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

$$\psi^{(m+1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = c_0 \psi^{(m)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + c_1 \delta^{(m)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \tag{9}$$

Koefisien c_0 dan c_1 serta Rayleigh quotient $E^{(m)}$ dapat ditemukan lewat persamaan eigen yang *generalized* antara Hamiltonian matrix H_{ij} dan overlap matrix S_{ij} .

$$\sum_j \left[(H_{ij} - E^{(m)} S_{ij}) c_j \right] = 0 \tag{10}$$

di *iterative subspace* yang dibentangkan oleh vektor fungsi gelombang dan *residual vector correction*.

Untuk atom hydrogen dan *hydrogen-like ion*, metode basis fungsi satu sudah diterapkan dengan menggunakan fungsi gelombang hydrogen satu dimensi sebagai fungsi gelombang percobaan [26]. Teknik iterasi residual vector correction juga diaplikasikan dalam perhitungan tersebut sehingga energi yang didapat menuju ke energi total yang konvergen dan stabil pada nilai -0.498 hartrees.

Perluasan untuk sistem atom helium dan helium *sequence* juga sudah diterapkan [28]. Operator enam-dimensi dan fungsi gelombang berhasil direpresentasikan dalam grid *real-space*.

SIMPULAN

Pada perhitungan dua-elektron helium dan helium *sequence* inilah, keunggulan metode basis fungsi satu dimensi nampak dibandingkan dengan metode standar perhitungan struktur elektronik. *Electron correlations* dapat dihitung lebih akurat hingga ketelitian lima centihartrees. Pada metode Hartree-Fock, *electron correlations* benar-benar hilang akibat penerapan interaksi rata-rata. Kemudian fungsi gelombang dua-elektron yang diperoleh dapat selanjutnya digunakan untuk memplot fungsi radial korelasi dengan hasil yang relatif lebih akurat dibandingkan dengan metode perhitungan elektronik standar. Ketika diterapkan kepada sistem molekul [27], metode basis fungsi satu dimensi dapat mengatasi kerumitan yang ada untuk mendapatkan elemen matriks Hamiltonian. Integral energi kinetik, energi ionik dengan potensial yang *multi-center* dapat dengan mudah dievaluasi secara numerik. Jika dilakukan perbandingan dengan perhitungan Hartree-Fock dengan basis set yang besar seperti cc-pVQZ, energi total sistem molekul yang dihitung dengan metode basis fungsi satu dimensi masih lebih akurat. Terlebih, *bond length* sebagai keadaan equilibrium juga lebih mendekati *bond length* perhitungan akurat.

REFERENSI

- [1] E. Schrödinger, "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules," *Physical Review*, vol. 28, no. 6, p. 1049, 1926.
- [2] I. N. Levine, "Quantum Chemistry," Pearson, 2014.
- [3] H. Eyring, J. Walter, G. Kimball, "Quantum Chemistry," New York: John Wiley and Sons, 1944.
- [4] C. C. J. Roothaan, "New Developments in Molecular Orbital Theory," *Reviews of modern physics*, vol. 23, no. 2, p. 69, 1951.
- [5] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no. 6, pp. 2657-2664, 2003, doi: 10.1063/1.1672392.
- [6] R. J. Bartlett, M. Musiał, "Coupled-cluster theory in quantum chemistry," *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, no. 1, p. 291, 2007.
- [7] M. Orio, D. A. Pantazis, F. Neese, "Density functional theory," *Photosynthesis research*, vol. 102, pp. 443-453, 2009.
- [8] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, "Conceptual density functional theory," *Chemicals Review*, vol. 103, no. 5, pp. 1793-1874, 2003.
- [9] T. Tsuneda, T. Tsuneda, "Electron Correlation," *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, pp. 65-77, 2014.
- [10] R. Izsák *et al.*, "Measuring Electron Correlation: The Impact of Symmetry and Orbital Transformations," *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2023.
- [11] J. Simons, "Why Is Quantum Chemistry So Complicated?," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 145, no. 8, pp. 4343-4354, 2023.
- [12] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, "Challenges for density functional theory," *Chemicals Review*, vol. 112, no. 1, pp. 289-320, 2012.
- [13] D. R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, vol. 24, no. 1, pp. 89-110, 1928.

- [14] V. Fock, "K. norske Vidensk," *Selsk Forh*, vol. 31, pp. 138-152, 1958.
- [15] S. Lehtola, F. Blockhuys, C. Van Alsenoy, "An overview of self-consistent field calculations within finite basis sets," *Molecules*, vol. 25, no. 5, p. 1218, 2020.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physics Review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physics Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [18] R. G. Parr, Y. Weitao, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules," Oxford University Press, 1994.
- [19] R. O. Jones, "Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future," *Review of Modern Physics*, vol. 87, no. 3, p. 897, 2015, doi: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.897>.
- [20] G. E. Kimball, G. H. Shortley, "The numerical solution of Schrödinger's equation," *Physical Review*, vol. 45, p. 815, 1934.
- [21] I. Hawk, D. Hardcastle, "Finite-difference solution to the Schrödinger equation for the ground state and first-excited state of Helium," *Journal of Computational Physics*, vol. 21, no. 2, pp. 197-207, 1976.
- [22] I. Hawk, D. Hardcastle, "Finite-difference solution to the Schrodinger equation for the helium isoelectronic sequence," *Computer Physics Communications*, vol. 16, no. 2, pp. 159-166, 1979.
- [23] J. C. Slater, "The electronic structure of atoms-the Hartree-Fock method and correlation," *Reviews of Modern Physics*, vol. 35, no. 3, p. 484, 1963.
- [24] J. Thijssen, "Computational Physics," Cambridge University Press, 2007.
- [25] A. Szabo, N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory," Mineola: Dover Publications, Inc., 1996.
- [26] F. Ur Rahman *et al.*, "A Scheme of Numerical Solution for Three-Dimensional Isoelectronic Series of Hydrogen Atom Using One-Dimensional Basis Functions," *International Journal Quantum Chemicals*, p. e25694, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/qua.25694>.
- [27] Y. P. Sarwono, F. Ur Rahman, R. Q. Zhang, "Numerical Variational Solution of Hydrogen Molecule and Ions Using One-Dimensional Hydrogen as Basis Functions," *New Journal Physics*, vol. 22, no. 9, p. 093059, 2020, doi: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/abb47e>.
- [28] F. Ur Rahman, Y. P. Sarwono, R. Q. Zhang, "Solution of Two-Electron Schrödinger Equations Using a Residual Minimization Method and One-Dimensional Basis Functions," *AIP Advances*, vol. 11, no. 2, p. 025228, 2021, doi: <https://doi.org/10.1063/5.0037833>.
- [29] Y. P. Sarwono *et al.*, "Solutions of Atomic and Molecular Schrödinger Equations with One-dimensional Function Approach," *Chemical Journal of Chinese Universities*, vol. 42, no. 5, pp. 1-13, 2021, doi: <https://doi.org/10.7503/cjcu20210138>.
- [30] Y. P. Sarwono, R. Q. Zhang, "Higher-Order Rayleigh-Quotient Gradient Effect on Electron Correlations," *Journal Chemical Physics*, vol. 158, no. 13, p. 134102, 2023, doi: <https://doi.org/10.1063/5.0143654>