

DOI: doi.org/10.21009/03.1201.FA37

SOLUSI PERSAMAAN SCHRÖDINGER UNTUK MOLEKUL DIATOMIK SEDERHANA MENGGUNAKAN FUNGSI GELOMBANG SATU PARAMETER SLATER-TYPE ORBITAL

Fiqri Aditya Riyanto^{1, a)}, Teguh Budi Prayitno^{1, b)}, Yanoar Pribadi Sarwono^{2, c)}¹Program Studi Fisika, FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Rawamangun, Jakarta Timur 13220, Indonesia²Pusat Riset Fisika Kuantum, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Tangerang Selatan 15314, IndonesiaEmail: ^{a)}fiqriadityariyanto@gmail.com, ^{b)}teguh-budi@unj.ac.id, ^{c)}yano001@brin.go.id

Abstrak

Dalam paper ini kami menyajikan solusi persamaan Schrödinger untuk molekul diatomik sederhana menggunakan fungsi gelombang satu parameter Slater-type orbital. Fungsi gelombang disusun dengan pendekatan orbital molekul, dan dilanjutkan dengan optimasi eksponen orbital. Kami mengevaluasi 128 suku integral orbital molekul secara analitik untuk memperoleh energi total, dan kami menyajikan kurva energi potensial untuk *bonding configuration* dan menganalisis bagaimana proses disosiasi kedua atom. Hasil kami mendekati dengan perhitungan yang akurat dan menunjukkan peningkatan dari perhitungan standar. Kami juga membandingkan penggunaan *Slater-type orbital* dan *Gaussian-type orbital* serta perilakunya terhadap fungsi orbital $1s$.

Kata-kata kunci: Persamaan Schrödinger, Slater-Type Orbital, Pendekatan MO, Solusi analitik.

Abstract

In this paper we present the solution of Schrödinger equation for simple diatomic molecules using the one-parameter Slater-type orbitals wave function. The wave function is constructed with the molecular orbital approach, and continued by orbital exponent optimization. We evaluating 128 molecular orbital integral terms analytically to obtain total energy, and we serve the potential energy curves for the bonding configuration and analyze how the dissociation process of two atoms. Our results are in good agreement with the accurate calculations and show good improvement than the standard calculations. We also compare the use of Slater-type and Gaussian-type orbitals and its behavior to the $1s$ orbital functions.

Keywords: Schrödinger equation, Slater-Type Orbital, MO approaches, Analytical solution.

PENDAHULUAN

Persamaan Schrödinger merupakan inti dari mekanika kuantum, memungkinkan kita untuk melakukan perhitungan struktur elektronik molekul [1], bahkan bermanfaat untuk mempelajari fisika zat padat [2], teori informasi, dan *scattering theory* [3, 4]. Penyelesaian persamaan Schrödinger untuk molekul H_2 dan $HeHe^{2+}$ telah dilakukan sebelumnya dengan menggunakan metode akurat

fungsi gelombang James-Coolidge [5], *Gaussian Type Orbital* [6], *Slater Type Orbital* [7], dan basis fungsi 1 dimensi [8-13].

Gaussian Type Orbital telah diterima dalam aliran utama kimia kuantum, karena evaluasi integral elektronnya relatif sederhana. Sebagai pilihan orbital yang paling umum, *Gaussian Type Orbital* diterapkan dalam perhitungan H_2 dan $HeHe^{2+}$ [6]. Ini memungkinkan penggunaan fungsi gelombang dua parameter dalam perhitungannya. Ini juga menjadi kumpulan basis standar fungsi gelombang yang disimpan dalam *basis set exchange* [14]. Beberapa orbital Gaussian biasanya cocok untuk mendekati fungsi tipe Slater, dll. Meskipun orbital Gaussian memiliki ekspresi yang lebih sederhana untuk integral molekuler, namun juga memiliki kelemahan, seperti error dalam pembulatan yang serius dan kurangnya invariansi rotasi. Hal ini mengharuskan penggunaan basis set yang cukup besar.

Faktanya, penggunaan *Slater Type Orbital* untuk menghitung molekul diatomik masih layak dan efisien. Dalam paper ini, kami menerapkan *Slater Type Orbital* untuk menyelesaikan persamaan Schrodinger dari molekul diatomik sederhana seperti, H_2 dan $HeHe^{2+}$. Mengevaluasi fungsi gelombang orbital molekuler satu parameter dan menyusun 128 suku integral. Setelah itu, mengevaluasi suku-suku integral ini untuk mendapatkan energi kinetik dan energi potensial untuk menyusun ekspresi analitik energi total.

METODOLOGI

Dalam paper ini, kami mempelajari bagaimana menyelesaikan persamaan Schrodinger untuk kasus multi-elektron secara analitik. Penyelesaian analitik ini sebelumnya telah dilakukan oleh Halpern dan Glendening pada tahun 2013 untuk molekul H_2 menggunakan basis set *Slater Type Orbital* [18]. Kemudian kami mengimplementasikan solusi analitik ini untuk molekul H_2 dan $HeHe^{2+}$ dengan teknik solusi serupa namun dengan optimisasi parameter yang berbeda.

Seperti yang diketahui, persamaan Schrodinger tak bergantung waktu dalam satuan atomik dapat dituliskan sebagai,

$$\hat{H}_{\text{electron}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_A}{|R_A - r_j|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (1)$$

dimana $\hat{H}_{\text{electron}}$ adalah aproksimasi Born-Oppenheimer dari Hamiltonian atau Hamiltonian Elektronik. N_e dan N_n masing-masing adalah elektron dan inti dari atom N . Z_A dan Z_B masing-masing adalah muatan inti atom A and B. R dan r masing-masing adalah jarak inti dan jarak elektron. Dengan persamaan (1), dapat dituliskan Hamiltonian untuk H_2 sebagai,

$$\hat{H}_{\text{electron}} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (2)$$

dan untuk $HeHe^{2+}$ dapat dituliskan sebagai,

$$\hat{H}_{\text{electron}} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_{1A}} - \frac{2}{r_{1B}} - \frac{2}{r_{2A}} - \frac{2}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{4}{R_{AB}} \quad (3)$$

dimana r_{1A} adalah jarak antara elektron 1 dan inti A, r_{1B} adalah jarak antara elektron 1 dan inti B, r_{2A} adalah jarak antara elektron 2 dan inti A, r_{2B} adalah jarak antara elektron 2 dan inti B, r_{12} adalah jarak antara elektron 1 dan elektron 2, dan R_{AB} adalah jarak antara inti A dan inti B. Untuk merepresentasikan himpunan basis fungsi gelombang $1s$, dapat kita bentuk dari fungsi gelombang radial $1s$ yang dapat dituliskan sebagai,

$$R(r)_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0} \right) \quad (4)$$

dimana a_0 adalah radius bohr (nilainya = 0.5292 Å) and Z adalah muatan inti. Kemudian, persamaan ini dapat disederhanakan untuk membuat perhitungan lebih mudah seperti yang dituliskan oleh Halpern dan Glendening pada paper mereka [7] yang ditulis sebagai,

$$a(1) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r_{1a}} \quad (5)$$

dimana ζ adalah eksponen orbital atau *screening parameter* untuk dipertimbangkan dalam pendekatan variasional. Kemudian, untuk fungsi basis lainnya seperti $a(2)$, $b(1)$ dan $b(2)$ dapat ditulis secara analogi.

Kemudian, teori pendekatan yang digunakan untuk menyelesaikan skema ini adalah teori orbital molekuler (MO). Teori ini dikembangkan oleh Hund dan Mulliken sebagai pendekatan alternatif setelah teori ikatan valensi dari Heitler dan London, dimana elektron dalam molekul menempati orbital terdelokalisasi yang terbentuk dari kombinasi linier orbital atom [15]. Berbeda dengan fungsi gelombang HL, di mana elektron menempati orbital atom. Menurut asumsi Hund dan Mulliken, elektron menempati "orbital molekuler", yaitu orbital yang merentang pada molekul. Kita asumsikan bahwa untuk satu orbital atom $1s$ yang terkait dengan setiap inti, dua MO dapat ditulis, gabungan $a(1) + b(1)$ dan $a(2) + b(2)$. Fungsi gelombang berbasis MO dinyatakan (dalam bentuk yang tidak dinormalisasi) sebagai,

$$\Psi_1 = [a(1) + b(1)][a(2) + b(2)] \quad (6)$$

Dimana persamaan (6) mewakili sepasang elektron yang menempati *in-phase combination* atau *bonding configuration*. Dengan persamaan gelombang ini, 128 suku integral akan dihasilkan dari kombinasi linier orbital atom yang dilakukan secara analitik.

Untuk menghitung energi total sistem, perlu disiapkan persamaan gelombang energi ekspektasi. Persamaan ini terdiri dari fungsi gelombang dan Hamiltonian, yang dapat dinyatakan dalam notasi Dirac sebagai,

$$E_i = \frac{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} \quad (7)$$

dimana E_i , ψ_i , dan \hat{H} masing-masing adalah energi total, fungsi gelombang orbital atom, dan Hamiltonian.

Setelah menyusun kombinasi linier, persamaan energi ekspektasi diperoleh dengan cara mengevaluasi suku integral. Tabel integral yang akan digunakan dalam proses evaluasi mengacu pada referensi [18]. Dari hasil evaluasi suku integral, kita memperoleh persamaan energi kinetik dan energi potensial untuk H_2 sebagai,

$$\langle KE \rangle = \frac{\zeta^2}{(1+S)} (1-2K-S) \quad (8)$$

$$\langle PE \rangle = \frac{2\zeta}{(1+S)} (-1+J+2K) + \frac{\zeta}{2(1+S)^2} (5/8+J'+2K'+4L) + \frac{1}{R} \quad (9)$$

dan untuk $HeHe^{2+}$,

$$\langle KE \rangle = \frac{\zeta^2}{(1+S)} (1-2K-S) \quad (10)$$

$$\langle PE \rangle = \frac{2\zeta}{(1+S)} (-2+2J+4K) + \frac{\zeta}{2(1+S)^2} (5/8+J'+2K'+4L) + \frac{4}{R} \quad (11)$$

Dengan persamaan ini, kita sekarang dapat menghitung nilai energi ekspektasi dengan menjumlahkan energi kinetik dan energi potensial yang dapat ditulis sebagai,

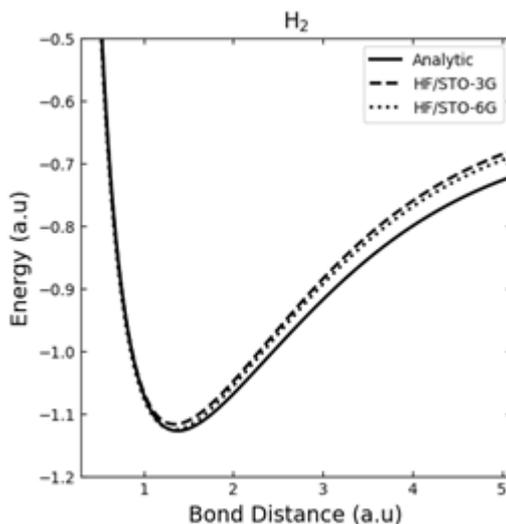
$$\langle E \rangle = \langle KE \rangle + \langle PE \rangle \quad (12)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tujuan penelitian ini adalah untuk menerapkan skema dalam perhitungan energi *bonding configuration*, jarak ikatan, komponen energi, dan fungsi gelombang. Kami juga mengoptimalkan

eksponen orbital ζ yang dapat memberi kita hasil terbaik dari solusi analitik ini. Bagaimanapun, hasil perhitungan yang diperoleh cukup menarik untuk dibahas dan kami coba bandingkan dengan metode lain sehingga dapat dianalisa perbedaannya. Kami menghasilkan kurva yang diasosiasikan dengan *in-phase combination* (Ψ_1) atau *bonding configuration* yang mirip dengan energi keadaan dasar. Seperti yang kita ketahui dalam orbital molekul, *bonding configuration* memiliki probabilitas maksimum untuk menemukan elektron, memiliki energi yang lebih rendah sebagai hasil tarikan (*attraction*), dan karenanya memiliki stabilitas yang lebih besar.

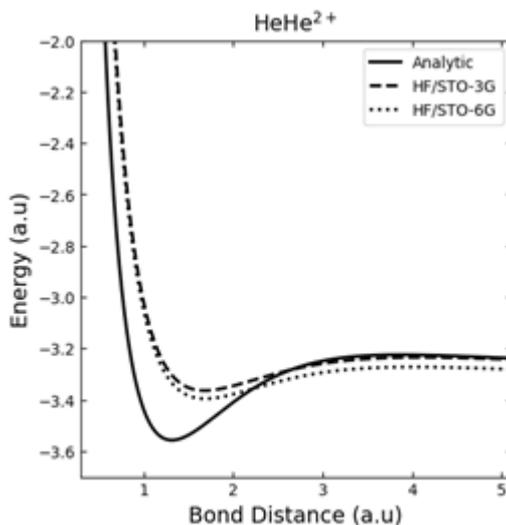
Untuk H_2 , kami memperoleh hasil untuk E_1 yang ditunjukkan pada GAMBAR 1.



GAMBAR 1. Kurva PE dari H_2 , hasil perhitungan analitik (solid), HF/STO-3G (dashed), dan HF/STO-6G (dotted)

Kami memperoleh nilai energi terbaik pada $E_1 = -1.12807$ a.u dengan $R = 1.38$ a.u. Kemudian kami membandingkannya dengan metode HF/STO-3G dan HF/STO-6G.

Untuk $HeHe^{2+}$, kami memperoleh hasil untuk E_1 yang ditunjukkan pada GAMBAR 2.



GAMBAR 2. Kurva PE dari $HeHe^{2+}$, hasil perhitungan analitik (solid), HF/STO-3G (dashed) dan HF/STO-6G (dotted).

Kami memperoleh nilai energi terbaik untuk $HeHe^{2+}$ pada $E_1 = -3.55707$ a.u. dengan $R = 1.32$ a.u. dan kami juga membandingkannya dengan metode HF yang sama.

Hasil perhitungan H_2 dan $HeHe^{2+}$ berupa jarak ikatan (R) dan energi total dari *bonding configuration* (E_1) dirangkum pada TABEL 1 dan 2 sebagai berikut.

TABEL 1. Energi total yang diperoleh dari skema perhitungan saat ini dan metode standar dibandingkan untuk molekul H₂ dan HeHe²⁺ pada *equilibrium separation* dari masing-masing metode

Molecule	Total Energy (a.u.)		
	HF/STO-3G	HF/STO-6G	Present Work
H ₂	-1.1175	-1.12621	-1.12807
HeHe ²⁺	-3.36383	-3.3957	-3.55707

TABEL 2. Jarak ikatan yang diperoleh dari hasil saat ini dan metode standar untuk molekul H₂ dan HeHe²⁺

Molecule	Equilibrium Bond Length (a.u.)		
	HF/STO-3G	HF/STO-6G	Present Work
H ₂	1.35	1.34	1.38
HeHe ²⁺	1.68	1.69	1.32

Pada TABEL 1 dan tabel 2 di atas, ini menunjukkan hasil perhitungan analitik dengan STO yang dikomparasi dengan metode standar Hartree-Fock dengan basis set GTO (STO-3G merupakan orbital Slater yang didekatkan dengan 3 fungsi gaussian, dan STO-6G merupakan orbital Slater yang didekatkan dengan 6 fungsi Gaussian). Equilibrium bond length yang diperoleh dari skema perhitungan STO memiliki nilai yang cukup mendekati dengan referensi [16]. Inilah yang dapat menunjukkan perbedaan antara penggunaan basis set STO dan GTO. Salah satu keuntungan dari basis set STO, yaitu basis fungsinya merepresentasikan kerapatan elektron baik dekat dengan inti (puncak) dan pada jarak yang jauh (peluruhan asimtotik yang benar). Sebaliknya, GTO tidak memiliki titik puncak atau turunan radial nol pada inti dan meluruh terlalu cepat.

Keuntungan lain dari basis set STO adalah ukuran basis setnya, memiliki satu orbital per elektron sehingga memberikan kualitas perhitungan yang baik, dan basis set multi-zeta konvergen dengan cepat ke batas Hartree-Fock. Ini merupakan solusi energi terendah untuk elektron independen. Sedangkan GTO akan memerlukan basis set yang lebih besar untuk meningkatkan akurasi fungsi gelombangnya. Kemudian dari ekspresi matematisnya, STO memiliki bentuk fungsi matematis yang relatif lebih sederhana, sehingga akan mempermudah dalam memahami solusi analitiknya. Eksponen orbital ζ dari fungsi gelombangnya sangat fleksibel sehingga dapat kita atur agar lebih sesuai dengan distribusi kerapatan elektron untuk atom atau molekul tertentu. Fleksibilitas ini memungkinkan representasi struktur elektronik yang lebih akurat dan menghasilkan hasil yang lebih baik dari energi total dan equilibrium bond lengthnya.

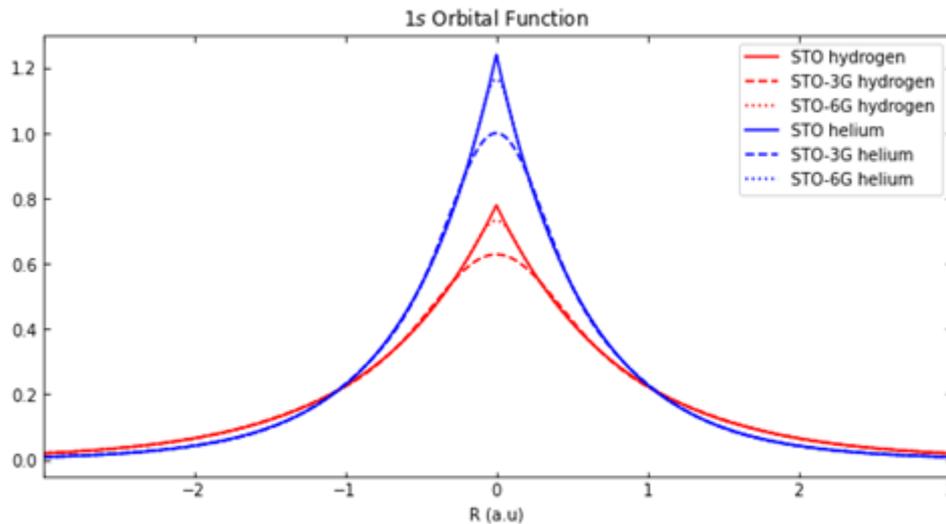
TABEL 3. Komponen energi dari hasil perhitungan saat ini dibandingkan dengan metode standar untuk H₂ pada jarak ikatan R = 1.38 a.u

Energy Components	H ₂		
	HF/STO-3G	HF/STO-6G	Present Work
<i>Kinetic</i>	1.20371	1.21176	1.14112
<i>Attraction</i>	-3.72214	-3.73879	-3.65306
<i>Electron—electron Repulsion</i>	0.67661	0.67656	0.65293
<i>Nuclear</i>	0.72463	0.72463	0.72463
<i>Total Energy</i>	-1.11718	-1.12583	-1.12807

TABEL 4. Komponen energi dari hasil perhitungan saat ini dibandingkan dengan metode standar untuk HeHe²⁺ pada jarak ikatan R = 1.32 a.u

Energy Components	HeHe ²⁺		
	HF/STO-3G	HF/STO-6G	Present Work
<i>Kinetic</i>	2.16813	2.1881	3.39804
<i>Attraction</i>	-9.36918	-9.41944	-10.99413
<i>Electron—electron Repulsion</i>	0.86546	0.86545	1.00871
<i>Nuclear</i>	3.0303	3.0303	3.0303
<i>Total Energy</i>	-3.30528	-3.33558	-3.55707

Uraian energi komponen pada TABEL 3 dan TABEL 4 sudah cukup untuk mendeskripsikan bagaimana pengaruh dari penggunaan metode dan juga basis set terhadap hasil perhitungan dari komponen energi kinetik, dan energi potensial (terdiri dari: tarikan antara inti-elektron, tolakan elektron-elektron dan tolakan inti-inti). Perbandingan fungsi orbital 1s STO dan GTO dari atom hidrogen dan helium disajikan pada GAMBAR 3.



GAMBAR 3. Perbandingan dari penggunaan fungsi orbital 1s STO (solid) vs STO-3G (dashed) vs STO-6G (dotted)

GAMBAR 3 akan membantu memvisualisasikan penerapan basis set STO dan GTO (STO-3G dan STO-6G). Ini adalah representasi dari fungsi orbital 1s atom hidrogen dan helium dengan eksponen orbital yang sesuai. STO merepresentasikan kerapatan elektron di dekat inti (puncak) dan pada jarak jauh (peluruhan asimtotik yang benar). Sebaliknya, GTO tidak memiliki titik puncak atau turunan radial nol pada inti dan meluruh terlalu cepat [17].

SIMPULAN

Solusi analitik persamaan Schrodinger untuk molekul diatomik sederhana dengan optimisasi *screening parameter* dari STO basis set sudah memberikan uraian hasil yang cukup menarik. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa skema dapat dengan mudah diimplementasikan untuk mengevaluasi sistem molekul diatomik sederhana 2 elektron dengan hanya mengoptimalkan satu eksponen orbital dari fungsi gelombangnya. Dengan eksponen orbital ζ yang dioptimisasi, kita bisa mendapatkan hasil yang lebih baik dan dapat mengeksplorasi bagaimana eksponen orbital akan mempengaruhi hasil perhitungan kita. Namun, teori pendekatan MO ini masih kurang memuaskan untuk mendeskripsikan bagaimana proses disosiasi dari kedua atom ketika mereka mencapai pemisahan pada jarak tak hingga. Seperti yang dijelaskan pada paper Halpern dan Glendening, diperlukan teori pendekatan seperti konfigurasi interaksi, dll. untuk memperbaiki hasil perhitungan agar mencapai nilai error yang kecil dari perhitungan akurat. Penggunaan basis set yang lebih besar juga dapat dipertimbangkan untuk menghasilkan perhitungan yang lebih baik.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada pihak-pihak yang sudah membantu dalam penulisan dan menyediakan data untuk dianalisis.

REFERENSI

- [1] C. Onyenegecha *et al.*, "Approximate solutions of Schrodinger equation with combination of Kratzer and modified Eckart potential," *Mathematics and Computational Sciences*, vol. 3, no. 2, pp. 48-61, 2022.
- [2] G. M. Barca *et al.*, "Recent Developments in the General Atomic and Molecular Electronic Structure System," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 15, p. 154102, 2020.

- [3] M. Al Qharomi, "Ground States And Energies Of Two-Electron Molecules Computed By Finite Difference Time Domain Method With Hartree-Fock Approximation," Universitas Mataram, 2018.
- [4] D. A. Bilaut *et al.*, "Solusi Analitik Persamaan Schrodinger Terdeformasi-q dengan Potensial Kratzer dalam Sistem Koordinat Bispherical Menggunakan Metode SUSYQM," in *Prosiding SNFA (Seminar Nasional Fisika dan Aplikasinya)*, 2020.
- [5] H. M. James, A. S. Coolidge, "The ground state of the hydrogen molecule," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 12, pp. 825-835, 1933.
- [6] T. R. Page *et al.*, "Quantum Chemistry: Restricted Hartree-Fock SCF Calculations Using Microsoft Excel," *ACS Publications*, 2008.
- [7] A. M. Halpern, E. D. Glendening, "Exploring the Nature of the H₂ Bond 1 Using Spreadsheet Calculations To Examine the Valence Bond and Molecular Orbital Methods," *Journal of Chemical Education*, vol. 90, no. 11, pp. 1452-1458, 2013.
- [8] F. U. Rahman *et al.*, "A Scheme of Numerical Solution for Three-Dimensional Isoelectronic Series of Hydrogen Atom Using One-Dimensional Basis Functions," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 118, no. 19, p. e25694, 2018.
- [9] Ur Rahman *et al.*, "Numerical Solutions of Three-Dimensional Helium Like Atoms from the Linear Combination of Their Analogue One-Dimensional Wave Functions," in *APS March Meeting Abstracts*, 2019.
- [10] Sarwono *et al.*, "Numerical Variational Solution of Hydrogen Molecule and Ions Using One-Dimensional Hydrogen as Basis Functions," *New Journal of Physics*, vol. 22, no. 9, p. 093059, 2022.
- [11] Y. P. Sarwono *et al.*, "Solutions of Atomic and Molecular Schrödinger Equations with One-dimensional Function Approach," *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities*, vol. 42, no. 7, pp. 2286-2298, 2021.
- [12] Ur Rahman *et al.*, "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.
- [13] R. Q. Zhang, Y. P. Sarwono, "Higher-Order Rayleigh-Quotient Gradient Effect on Electron Correlations," *The Journal of Chemical Physics*, 2023.
- [14] Basis Set Exchange, Available from: <https://www.basissetexchange.org/>.
- [15] Shaik *et al.*, "Valence Bond Theory—Its Birth, Struggles with Molecular Orbital Theory, Its Present State and Future Prospects," *Molecules*, vol. 26, no. 6, p. 1624, 2021.
- [16] W. Kolos, C. Roothaan, "Accurate Electronic Wave Functions for the H₂ Molecule," *Reviews of Modern Physics*, vol. 32, no. 2, p. 219, 1960.
- [17] P. E. Hoggan, "Slater-Type Orbital Basis Sets: Reliable and Rapid Solution of the Schrödinger Equation for Accurate Molecular Properties," in *Solving the Schrödinger Equation: Has Everything Been Tried?*, World Scientific, p. 141-199, 2011.

