

Solusi Persamaan Schrödinger pada Sistem Atom H, He⁺, dan Li²⁺ Menggunakan *Quantum Monte Carlo*

Difa Farhani Hakim^{1*}, Mutia Delina¹

¹Program Studi Fisika, Universitas Negeri Jakarta

Jl. Rawamangun Muka, Jakarta 13220, Indonesia

Email: *difafarhanihakim_1306620040@mhs.unj.ac.id

Abstrak. Persamaan Schrödinger sangat penting dalam mekanika kuantum karena membantu kita memahami evolusi waktu suatu sistem kuantum dan menghitung sifat-sifatnya. Namun, pencarian solusi analitik seringkali sulit, bahkan hampir tidak mungkin, untuk sistem yang kompleks. Salah satu solusi persamaan Schrödinger dengan menggunakan metode *Quantum Monte Carlo* (QMC). Metode QMC yang digunakan berupa *Variational Monte Carlo* (VMC). Pada penelitian ini dilakukan perhitungan energi dasar menggunakan metode VMC pada sistem atom H, He⁺, dan Li²⁺ dengan nilai orbital eksponen tetap dan bervariasi, serta menggunakan fungsi gelombang 1s STO. Hasil perhitungan energi dasar dibandingkan dengan solusi eksak. Hasil energi dasar yang diperoleh, menunjukkan kesesuaian yang baik pada nilai orbital eksponen yang sesuai dengan nomor atom. Nilai varian energi dasar mendekati nol, menunjukkan keakuratan metode ini dalam mengestimasi sifat kuantum sistem atom tersebut.

1. Pendahuluan

Bagi fisikawan khususnya dalam mekanika kuantum, persamaan Schrödinger sangat menarik karena dapat digunakan untuk mempelajari fisika zat padat, kimia kuantum, teori informasi, dan teori hamburan. Persamaan ini memberikan gambaran tentang evolusi waktu fungsi gelombang suatu sistem kuantum dan memungkinkan perhitungan sifat-sifat kuantum seperti tingkat energi dan fungsi gelombang. Namun, dalam banyak kasus, mencari solusi analitik dari persamaan Schrödinger untuk sistem yang kompleks merupakan penyelesaian yang sulit dan bahkan tidak mungkin dilakukan.

Seiring dengan perkembangan teknologi dan komputasi, beberapa metode numerik telah dikembangkan untuk menangani tantangan penyelesaian persamaan Schrödinger. Beberapa metode yang umum digunakan termasuk Metode Variasi [1], Metode Hartree-Fock [2, 3], dan Metode *Quantum Monte Carlo* [4-6]. Pada metode Variasi mendekati solusi persamaan Schrödinger dengan mengajukan fungsi gelombang coba. Metode tersebut memiliki tujuan untuk mencari nilai energi terendah dengan memvariasikan parameter pada fungsi gelombang tersebut. Sedangkan, pada metode Hartree-Fock berfokus pada kedudukan elektron dalam sebuah medan distribusi muatan yang dihasilkan oleh elektron-elektron lainnya pada sistem kuantum. Dan metode *Quantum Monte Carlo* menggabungkan penyelesaian persamaan Schrödinger dengan metode Variasi dan metode Monte Carlo, sehingga persamaan tersebut dapat diselesaikan dengan mengambil sampel acak dari ruang sebuah konfigurasi sistem kuantum.

Variational Monte Carlo (VMC) dan *Diffusion Monte Carlo* (DMC) adalah dua bentuk metode QMC yang paling umum digunakan. Metode VMC digunakan untuk mendekati solusi persamaan Schrödinger secara kasar dengan memvariasikan fungsi gelombang uji secara sistematis. Sementara itu, metode

DMC bekerja dengan memproyeksikan kelanjutan waktu operator evolusi sistem, yang memungkinkan perhitungan tingkat energi sistem yang lebih akurat.

Dalam penelitian ini, metode *Quantum Monte Carlo* secara *Variational Monte Carlo* akan digunakan untuk menghitung energi dasar pada sistem atom H, He⁺, Li²⁺ dengan menggunakan basis set 1s STO. Energi dasar akan dihitung menggunakan nilai orbital eksponen α yang tetap dan bervariasi. Algoritma ini akan diterapkan menggunakan pemrograman berbahasa Python. Hasil energi dasar yang diperoleh akan dibandingkan terhadap energi dasar atom secara eksak.

2. Metode

2.1. Persamaan Schrödinger

Pada struktur elektronik persamaan utama yang digunakan adalah persamaan Schrödinger tidak bergantung waktu. Persamaan tersebut ditinjau pada keadaan vakum dan non-relativistik. Operator Hamiltonian \hat{H} pada persamaan ini berupa sistem yang terdiri dari inti atom dan elektron yang mengelilingi inti. Sehingga, Hamiltonian tersebut berupa kumpulan energi kinetik dan potensial dari masing-masing inti atom dan elektron [7].

$$\hat{H}\Psi_k(r, R) = E_k \Psi_k(r, R) \quad (1)$$

dengan $\Psi_k(r, R)$ merupakan fungsi gelombang yang bergantung pada jari-jari elektron r , jari-jari atom R , dan tingkat energi k , serta E_k merupakan nilai energi pada tingkat energi k .

Selanjutnya, penyederhanaan bentuk Hamiltonian dilakukan dengan menggunakan aproksimasi Born-Oppenheimer. Hal ini diperlukan karena penyelesaian persamaan Hamiltonian yang rumit dan sulit [8]. Metode ini mengatakan bahwa inti atom dapat dianggap statis dari sudut pandang elektron karena massanya lebih besar dua ribu kali lipat dari massa elektron. Hal ini mengakibatkan komponen Hamiltonian hanya ditinjau dengan kinetik elektron E_T , energi potensial elektron-nukleus E_V , dan energi potensial antar elektron E_X . Hamiltonian tersebut dinamakan dengan Hamiltonian elektronik \hat{H}_e [9].

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= E_T + E_V + E_X \\ \hat{H}_e &= -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2)$$

2.2. Sistem Atom Berlektron 1

Sistem atom berelektron 1 merupakan kumpulan sistem atom yang memiliki jumlah elektron 1 dan terdiri dari atom netral dan atom yang kehilangan elektron (kation), seperti H, He⁺, Li²⁺ dan seterusnya. Hamiltonian sistem ini hanya terdiri dari energi kinetik elektron dan energi potensial inti terhadap elektron. Hal tersebut disebabkan oleh peninjauan Hamiltonian yang hanya terdiri dari satu buah elektron dan satu buah inti atom. Penyelesaian Hamiltonian pada atom hidrogen ($Z = 1$) menggunakan separasi variabel pada fungsi gelombang, sehingga diperoleh fungsi radial dan fungsi harmonik. Selanjutnya, dengan menyelesaikan fungsi radial sistem atom hidrogen, fungsi eksak energi dasar dapat diperoleh sebagai berikut [9].

$$H_{bakhidrogen} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad (3)$$

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \quad (4)$$

2.3. Quantum Monte Carlo (QMC)

Metode QMC adalah metode yang menggunakan prinsip variasi pada mekanika kuantum dan algoritma Monte Carlo untuk mengaproksimasi nilai energi dasar sebuah sistem kuantum. Metode ini juga dikenal dengan istilah *Variational Monte Carlo* (VMC). Pada metode QMC digunakan sebuah

fungsi gelombang coba Ψ_T untuk mengaproksimasi fungsi gelombang eksak pada sistem kuantum yang ingin dicari [10].

Pada teorema variasi, evaluasi nilai ekspektasi sebuah Hamiltonian \hat{H} dengan fungsi gelombang coba Ψ_T akan memperoleh energi yang lebih besar atau tepat pada energi dasar E_{\min} .

$$\langle \hat{H} \rangle = E_T = \frac{\int \Psi_T^*(R) \hat{H} \Psi_T(R) dR}{\int \Psi_T^*(R) \Psi_T(R) dR} \geq E_{\min} \quad (5)$$

dengan R merupakan jari-jari elektron dengan 3-D spatial x, y , dan z .

Kemudian, integral pada evaluasi Hamiltonian dihitung menggunakan algoritma metropolis dengan distribusi sampling $\rho(R)$ dan energi lokal E_L .

$$E_T = \int \rho(R) E_L(R) dR \quad (6)$$

dengan distribusi sampling $\rho(R)$ dan energi lokal E_L dirumuskan sebagai berikut.

$$\rho(R) = \frac{\Psi_T^2}{\int \Psi_T^2 dR} \quad (7)$$

$$E_L = \frac{\hat{H} \Psi_T}{\Psi_T}$$

Energi lokal adalah fungsi yang bergantung pada posisi partikel dan fungsi gelombang coba Ψ_T . Nilai energi lokal akan konstan apabila Ψ_T merupakan fungsi eigen pada Hamiltonian. Makin dekat Ψ_T ke fungsi eigen eksak, makin kecil variasi energi lokal. Oleh karena itu, nilai varian dari energi lokal harus menuju nol saat fungsi gelombang coba mendekati energi dasar.

Dalam mengevaluasi energi dasar, biasanya fungsi gelombang coba yang dipilih memiliki hasil yang nyata dan tidak nol hampir di semua nilai wilayah integrasi. Maka diperoleh fungsi energi aproksimasi coba E_T sebagai rata-rata dari semua energi lokal. Persamaan tersebut dapat dituliskan sebagai berikut [11].

$$E_T = \int \rho(R) E_L(R) dR \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(R_i) \quad (8)$$

2.4. Penurunan Hamiltonian Atom Berelektron 1

Penyelesaian persamaan Schrödinger menggunakan metode QMC dimulai dengan mencari energi lokal E_L . Energi tersebut dapat diperoleh dengan mengalikan operator \hat{H} terhadap fungsi gelombang coba Ψ_T .

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{\rho} \quad (9)$$

$$\Psi_T(\rho) = \alpha \rho e^{-\alpha \rho} \quad (10)$$

dengan ∇^2 merupakan operator laplacian, Z merupakan nomor atom, ρ merupakan jari-jari elektron, dan α merupakan orbital eksponen fungsi gelombang.

$$E_L = \frac{\hat{H} \Psi_T}{\Psi_T} = \frac{1}{\Psi_T} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_T - \frac{Z}{\rho} \Psi_T \right] \quad (11)$$

Mengaplikasikan operator laplacian terhadap fungsi gelombang coba STO diperoleh persamaan sebagai berikut.

$$\nabla^2 \Psi_T = \alpha^2 (\alpha \rho - 2) e^{-\alpha \rho} \quad (12)$$

Maka, diperoleh fungsi energi lokal sebagai berikut.

$$E_L = -\frac{\alpha(\alpha\rho - 2)}{\rho} - \frac{Z}{\rho} \quad (13)$$

3. Hasil dan Diskusi

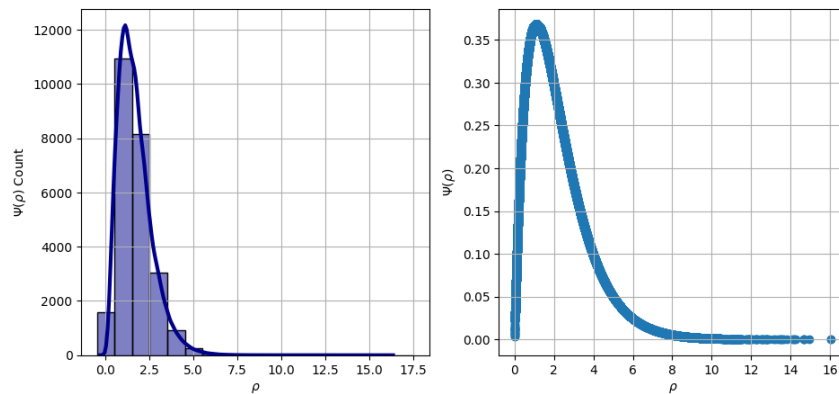
Perhitungan energi dasar pada sistem atom H, He⁺, dan Li²⁺ berhasil dilakukan menggunakan metode Quantum Monte Carlo. Perhitung tersebut juga menggunakan fungsi gelombang 1s STO. Proses perhitungan dimulai dengan merumuskan Hamiltonian pada setiap sistem atom, memilih fungsi gelombang coba, mencari energi lokal dengan menurunkan Hamiltonian dengan fungsi gelombang yang digunakan, mencari distribusi jari-jari elektron dengan menggunakan algoritma metropolis, dan menghitung energi rata-rata sebagai energi dasar sistem atom. Hasil yang diperoleh berupa energi dasar pada nilai α tetap dan nilai α bervariasi. Pada sistem atom H, He⁺, dan Li²⁺ digunakan nilai α masing-masing adalah 0.9, 1.9, dan 2.9. Sedangkan, nilai α bervariasi pada sistem atom H memiliki rentang dari 0.1 hingga 1.9, sistem atom He⁺ memiliki rentang 1 hingga 2.9, dan sistem atom Li²⁺ memiliki rentang 2 hingga 3.9.

Pada nilai α tetap diperoleh hasil pada TABEL 1. Hasil yang diperoleh memiliki kesesuaian dengan rumus energi dasar secara analitik yaitu $-Z^2/2$, sehingga energi dasarnya berupa -0.5 hartree, -2 hartree, dan -4.5 hartree. Pada rasio penerimaan diperoleh nilai 0.625, 0.449, dan 0.538. Hal tersebut sudah sesuai dengan literatur yang mengatakan bahwa rasio penerimaan algoritma metropolis yang baik memiliki rasio penerimaan sebesar 0.5 [11].

TABEL 1. Hasil perhitungan pada nilai α tetap

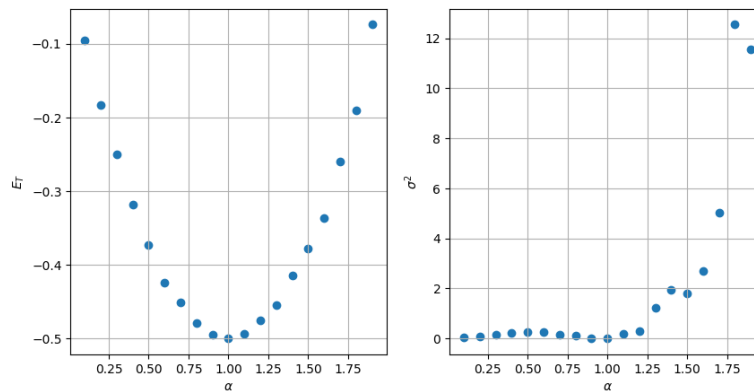
Hasil	H	He ⁺	Li ²⁺
Energi rata-rata	-0.495	-1.999	-4.498
Varian energi	0.049	1.382	0.309
Jari-jari rata-rata	2.240	1.057	0.685
Rasio penerimaan	0.625	0.449	0.538

Pada hasil kurva distribusi $\Psi(\rho)$ diperoleh kurva yang membentuk fungsi gelombang 1s yang sudah sesuai dengan fungsi gelombang analitik hidrogen. Hasil kurva distribusi terlihat pada GAMBAR 1. Selain itu, nilai jari-jari elektron yang terbesar ada pada puncak kurva yang berkisar pada rata-rata jari-jari elektron. Selain itu, terlihat bahwa makin besar sistem atom yang diperoleh maka makin kecil rentang distribusi jari-jari elektron. Pada sistem atom H memiliki rentang 0 hingga 16 bohr. Pada sistem atom He⁺ memiliki rentang 0 hingga 8 bohr. Pada sistem atom Li²⁺ memiliki rentang 0 hingga 5 bohr. Hal tersebut dapat disebabkan oleh makin besar energi potensial inti terhadap elektron, sehingga elektron memiliki kecenderungan untuk mendekat terhadap inti atom.

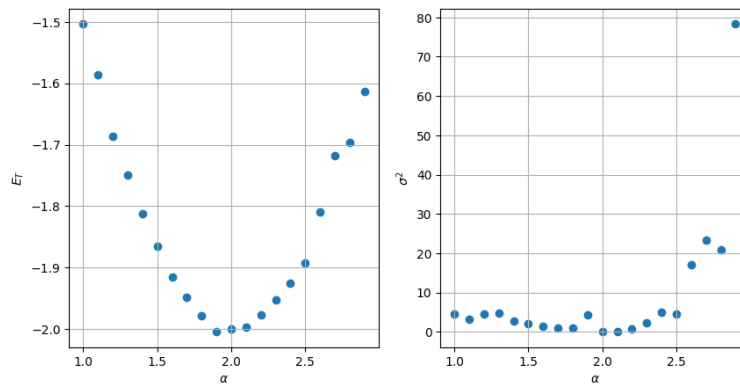


GAMBAR 1. Distribusi $\Psi(\rho)$ pada atom H

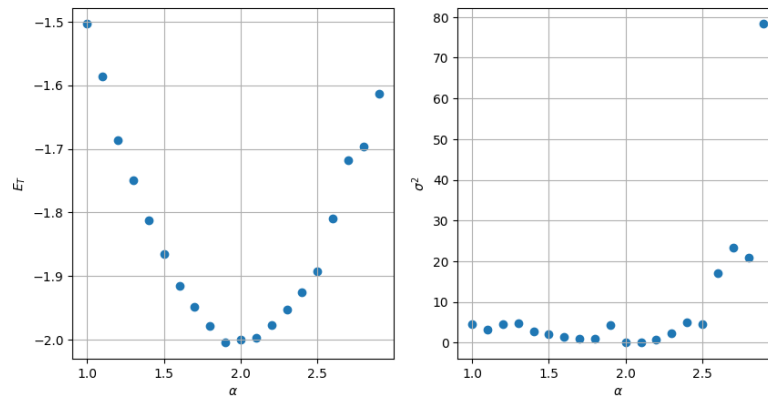
Pada nilai α bervariasi diperoleh energi dasar sistem yang tepat dan sesuai dengan literatur ketika nilai α sama dengan nomor atom ($\alpha = Z$) yaitu -0.5 hartree, -2 hartree, dan -4.5 hartree. Hasil energi dasar sistem pada nilai α bervariasi terdapat pada GAMBAR 2-4. Pada setiap sistem atom, nilai energi rata-rata terlihat mengecil seiring membesarnya nilai α sampai dengan nilai $\alpha = Z$. Kemudian, kembali nilai energi rata-rata membesar. Nilai varian energi yang diperoleh pada setiap sistem atom memiliki hasil sebesar 0 pada saat nilai $\alpha = Z$. Hal tersebut menunjukkan bahwa nilai $\alpha = Z$ merupakan nilai orbital eksponen yang tepat untuk sistem atom tersebut. Sedangkan pada nilai nilai α yang tidak sama dengan nomor atom, terlihat bahwa adanya nilai varian yang relatif tinggi dibandingkan dengan nilai α yang lainnya.



GAMBAR 2. Energi dan varian energi pada atom H



GAMBAR 3. Energi dan varian energi pada atom He^+



GAMBAR 4. Energi dan varian energi pada atom Li^{2+}

Pada setiap sistem atom, nilai jari-jari rata-rata elektron ketika nilai $\alpha = Z$ memiliki nilai yang menuju 2 bohr, 1 bohr, dan 0.6 bohr. Pada nilai α yang tidak sama dengan nomor atom, jari-jari rata-rata elektron makin kecil seiring bertambahnya nilai α . Pada setiap sistem atom, hasil rasio penerimaan mengecil seiring bertambahnya nilai α . Pada nilai $\alpha = Z$ diperoleh nilai rasio penerimaan pada masing-masing sistem atom sebesar 0.592, 0.478, dan 0.53. Pada kurva energi di setiap sistem atom terlihat seperti kurva x^2 dengan titik stasionernya tepat pada nilai $\alpha = Z$. Sedangkan, pada kurva varian energi memiliki bentuk yang mirip dengan kurva fungsi eksponensial yang mula-mulanya membesar secara perlahan hingga membesar dengan cepat setelah melewati nilai $\alpha = Z$.

4. Kesimpulan

Pada penelitian ini telah dilakukan perhitungan energi dasar pada sistem atom H, He^+ , dan Li^{2+} menggunakan metode Quantum Monte Carlo. Hasil energi dasar yang diperoleh sudah sesuai dengan solusi eksak energi dasar atom berelektron 1 dengan nilai orbital eksponen sesuai dengan nomor atom masing-masing sistem atom. Nilai varian dari energi dasar yang diperoleh sudah bernilai 0.

Referensi

- [1] Purwaningsih S 2020 Ground State Energy of the Helium Using Variational Methods on Trial Wave Functions *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)* **54** 233-41

- [2] Rahman F U, Zhao R, Sarwono Y P and Zhang R-Q 2018 A scheme of numerical solution for three-dimensional isoelectronic series of hydrogen atom using one-dimensional basis functions *International Journal of Quantum Chemistry* **118**
- [3] Rahman F U, Sarwono Y P and Zhang R-Q 2021 Solution of two-electron Schrödinger equations using a residual minimization method and one-dimensional basis functions *AIP Advances* **11**
- [4] Buendía E, Gálvez F J, Maldonado P and Sarsa A 2009 Quantum Monte Carlo ground state energies for the atoms Li through Ar *The Journal of Chemical Physics* **131**
- [5] Doma S B and El-Gamal F 2009 Monte Carlo Variational Method and the Ground-State of Helium *The Open Cybernetics & Systemics Journal* **VOLUME 7 - NUMBER 5** - 78-83
- [6] Doma S B, Abu-Shady M, El-Gammal F N and Amer A A 2016 Ground states of the hydrogen molecule and its molecular ion in the presence of a magnetic field using the variational Monte Carlo method *Molecular Physics* **114**
- [7] Szabo A and Ostlund N S 1996 *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*: Dover Publication)
- [8] Armaos V, Badounas D A, Deligiannis P and Lianos K 2020 Computational chemistry on quantum computers *Applied Physics A* **126** 625
- [9] Levine I N 2013 *Quantum Chemistry*: Pearson Education, Inc.)
- [10] Morten H-J 2018 Computational Physics Lectures: Variational Monte Carlo methods.
- [11] Deb S 2014 Variational Monte Carlo technique *Resonance* **19** 713-39