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

**Difa Farhani Hakim**1\*, **Mutia Delina**1

1Program Studi Fisika, Universitas Negeri Jakarta

Jl. Rawamangun Muka, Jakarta 13220, Indonesia

Email*:* \*[difafarhanihakim\_1306620040@mhs.unj.ac.id](mailto: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 Schödinger dengan menggunakana metode *Quantum Monte Carlo* (QMC). Metode QMC yang digunakan berupa *Variational Monte Carlo* (VMC). Pada penelitian ini dilakukan perhitugan energi dasar menggunakan metode VMC pada sistem atom H, He+, dan Li2+ dengan nilai orbital eksponen tetap dan bervariasi, serta menggunakan fungsi gelombang 1*s* 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 khusunya 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 penyelesaiaan 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 1*s* STO. Energi dasar akan dihitung menggunakan nilai orbital eksponen  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.

1. Metode
   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  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].



dengan  merupakan fungsi gelombang yang bergantung pada jari-jari elektron , jari-jari atom , dan tingkat energi , serta  merupakan nilai energi pada tingkat energi .

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 , energi potensial elektron-nukleus , dan energi potensial antar elektron . Hamiltonian tersebut dinamakan dengan Hamiltonian elektronik  [9].



* 1. Sistem Atom Berleketron 1

Sistem atom berekelektron 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 seperasi 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].





* 1. 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  untuk mengaproksimasi fungsi gelombang eksak pada sistem kuantum yang ingin dicari [10].

Pada teorema variasi, evaluasi nilai ekspektasi sebuah Hamiltonian  dengan fungsi gelombang coba  akan memperoleh energi yang lebih besar atau tepat pada energi dasar .



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  dan energi lokal .



dengan distribusi sampling  dan energi lokal  dirumuskan sebagai berikut.



Energi lokal adalah fungsi yang bergantung pada posisi partikel dan fungsi gelombang coba . Nilai energi lokal akan konstan apabila  merupakan fungsi eigen pada Hamiltonian. Makin dekat  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  sebagai rata-rata dari semua energi lokal. Persamaan tersebut dapat dituliskan sebagai berikut [11].



* 1. Penurunan Hamiltonian Atom Berelektron 1

Penyelesaian persamaan Schrödinger menggunakan metode QMC dimulai dengan mencari energi lokal . Energi tersebut dapat diperoleh dengan mengalikan operator  terhadap fungsi gelombang coba .





dengan  merupakan operator laplacian,  merupakan nomor atom,  merupakan jari-jari elektron, dan  merupakan orbital eksponen fungsi gelombang.



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



Maka, diperoleh fungsi energi lokal sebagai berikut.



1. 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 1*s* 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  tetap dan nilai  bervariasi. Pada sistem atom H, He+, dan Li2+ digunakan nilai  masing-masing adalah 0.9, 1.9, dan 2.9. Sedangkan, nilai  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  tetap diperoleh hasil pada TABEL 1. Hasil yang diperoleh memiliki kesesuaian dengan rumus energi dasar secara analitik yaitu , 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  tetap

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Hasil | H | He+ | Li2+ |
| 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 diperoleh kurva yang membentuk fungsi gelombang 1*s* 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+ memilki rentang 0 hingga 5 bohr. Hal tersebut dapat disebabkan oleh makin besar energi potensial inti terhadap elektron, sehingga elektron memiliki kencederungan untuk mendekat terhadap inti atom.

|  |
| --- |
| **GAMBAR 1.** Distribusi pada atom H |

Pada nilai  bervariasi diperoleh energi dasar sistem yang tepat dan sesuai dengan literatur ketika nilai  sama dengan nomor atom  yaitu -0.5 hartree, -2 hartree, dan -4.5 hartree. Hasil energi dasar sistem pada nilai  bervariasi terdapat pada GAMBAR 2-4. Pada setiap sistem atom, nilai energi rata-rata terlihat mengecil seiring membesarnya nilai  sampai dengan nilai . Kemudian, kembali nilai energi rata-rata membesar. Nilai varian energi yang diperoleh pada setiap sistem atom memiliki hasil sebesar 0 pada saat nilai . Hal tersebut menunjukkan bahwa nilai  merupakan nilai orbital eksponen yang tepat untuk sistem atom tersebut. Sedangkan pada nilai nilai  yang tidak sama dengan nomor atom, terlihat bahwa adanya nilai varian yang relatif tinggi dibandingkan dengan nilai  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 Li2+ |

Pada setiap sistem atom, nilai jari-jari rata-rata elektron ketika nilai  memiliki nilai yang menuju 2 bohr, 1 bohr, dan 0.6 bohr. Pada nilai  yang tidak sama dengan nomor atom, jari-jari rata-rata elektron makin kecil seiring bertambahnya nilai . Pada setiap sistem atom, hasil rasio penerimaan mengecil seiring bertambahnya nilai . Pada nilai  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  dengan titik stasionernya tepat pada nilai . 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 .

1. Kesimpulan

Pada penelitian ini telah dilakukan perhitungan energi dasar pada sistem atom H, He+, dan Li2+ 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