

# Perhitungan Energi Keadaan Dasar Molekul $H_2$ dengan Metode Hartree Fock Roothan dalam Program Berbasis MATLAB

Rizqi Fadli<sup>1,a)</sup>, M. Yan Pandu Akbar<sup>2,b)</sup>, Zaky Yudha<sup>3</sup>, N. Amalia<sup>2</sup> dan I. M. Sutjahja<sup>2,b)</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Fisika Teoretik,  
Kelompok Keilmuan Fisika Teoretik Energi Tinggi dan Instrumentasi,  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>2</sup>Laboratorium Fisika Magnetik Fotonik,  
Kelompok Keilmuan Fisika Magnetik dan Fotonik,  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>3</sup>Laboratorium Fisika Nuklir,  
Kelompok Keilmuan Fisika Nuklir dan Biofisika,  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>a)</sup>rizqi.fadli96@students.itb.ac.id (corresponding author)

<sup>b)</sup>yan.fi.sitb@gmail.com

<sup>c)</sup>inge@fi.itb.ac.id

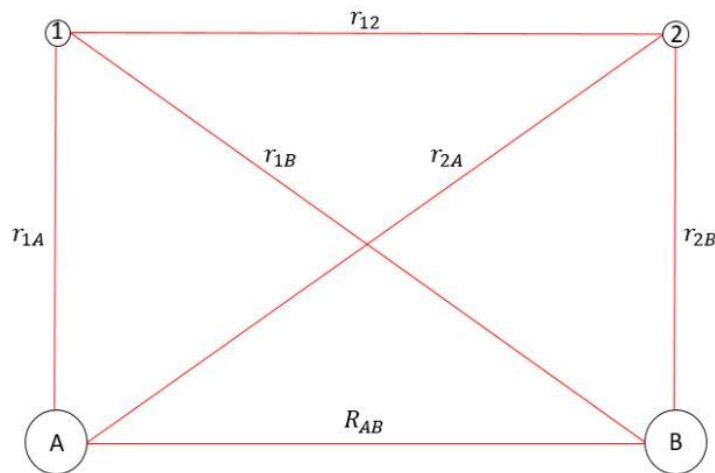
## Abstrak

Molekul  $H_2$  dibangun dari dua atom  $H$ , yang masing-masing memiliki satu inti dan satu elektron, sehingga secara total memiliki dua inti dan dua elektron. Penghitungan energi keadaan dasar (ground state) molekul tersebut dapat dilakukan dengan beberapa metode, salah satunya yaitu Hartree-Fock-Roothan (HFR). Pada penelitian ini, digunakan metode HFR dengan perangkat basis STO-2G yang merupakan kombinasi linier dari dua fungsi basis Gaussian sebagai pendekatan orbital Slater. Nilai optimal kedua parameter variasi dari fungsi basis Gaussian tersebut dicari dengan menentukan nilai energi paling minimum yang dihasilkan dari metode self-consistent field pada HFR. Diperoleh nilai optimum parameter variasi sebesar  $\alpha_1 = 1,4625$  dan  $\alpha_2 = 0,235$ . Nilai ini memberikan energi keadaan dasar sebesar  $-1,1006$  Hartree atau  $-20,9488$  eV, dengan error sebesar 6,29% dari eksperimen. Selain itu, dilakukan juga variasi terhadap jarak antar inti untuk memperoleh energi ikat paling optimal. Didapat jarak antar inti yang memberikan nilai energi paling minimum sebesar  $0,7408 \text{ \AA}$ .

Kata-kata kunci: Gaussian, Hartree-Fock-Roothan, molekul  $H_2$ , parameter variasi, STO-2G

## PENDAHULUAN

Molekul  $H_2$  dibangun dari dua atom  $H$ , yang masing-masing memiliki satu inti dan satu elektron, sehingga secara total memiliki dua inti dan dua elektron. Ilustrasi konfigurasi elektron dan inti molekul  $H_2$  ditunjukkan oleh Gambar 1, dengan memilih bahwa inti A berada di titik asal (0, 0, 0). Perhitungan energi keadaan dasar (ground state) molekul tersebut dapat dilakukan dengan beberapa metode, seperti metode ikatan valensi (valence bond, VB), kombinasi linear orbital atomik-orbital molekul (KLOA-OM), dan Hartree-Fock-Roothan (HFR).



Gambar 1. Ilustrasi konfigurasi molekul H<sub>2</sub> dengan dua inti dan dua elektron.

## PERUMUSAN METODE HARTREE FOCK ROOTHAN UNTUK MOLEKUL H<sub>2</sub>

### Hamiltonian Molekul H<sub>2</sub>

Fungsi Hamilton untuk sistem tersebut dibangun oleh suku-suku kinetik dan potensial untuk masing-masing elektron dan inti, interaksi antar elektron, dan interaksi antar inti. Uraian eksplisit Hamiltonian sistem tersebut diungkapkan sebagai berikut:

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

Persamaan di atas dinyatakan dengan telah memanfaatkan aproksimasi Born Oppenheimer. Secara umum untuk  $N$  buah elektron, ungkapan Hamiltonian dapat dituliskan sebagai

$$\mathcal{H}_e = \sum_{i=1}^{2N} \mathcal{H}_c(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j>i}^{2N} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

Fungsi Hamiltonian bagian inti ( $\mathcal{H}_c$ ) dinyatakan dengan:

$$\mathcal{H}_c = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (3)$$

dengan  $M$  = jumlah atom dalam molekul,  $i$  = indeks elektron, dan  $a$  = indeks inti.

### Metode Hartree Fock Roothan

Dalam aproksimasi Hartree Fock, kita membatasi fungsi gelombangnya tak berkorelasi, dan merupakan kombinasi linier dari suatu fungsi basis real, yakni:

$$\phi_i(x) = \sum_n C_{ni} \chi_n(x) \quad (4)$$

dengan  $\chi_n(x)$  adalah suatu fungsi basis real, dan  $C_{ni}$  adalah koefisien real dari fungsi basis bersangkutan. Operasikan Hamiltonian (1) pada fungsi gelombang ini. Dengan menggunakan prinsip variasi, maka akan diperoleh persamaan Hartree Fock Roothan sebagai berikut:

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC} \quad (5)$$

dengan  $\mathbf{S}$  merupakan matriks overlap, yang komponennya dituliskan sebagai

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (6)$$

Matriks  $\mathbf{F}$  merupakan matriks Fock yang berisi integral dari suku kinetik, interaksi inti – elektron, dan interaksi elektron – elektron. Komponen dari matriks ini dirumuskan sebagai

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} Q_{pqrs} \quad (7)$$

dengan

$$h_{pq} = \left\langle \chi_p \left| -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} \right| \chi_q \right\rangle \quad (8)$$

$$Q_{pqrs} = \int d^3r_1 d^3r_2 \chi_p(\mathbf{r}_1) \chi_q(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) \quad (9)$$

$$P_{rs} = C_r C_s \quad (10)$$

Energi *ground state* dari molekul ini tidak sama dengan  $\epsilon$  pada persamaan (5). Energi dapat ditemukan dengan mengevaluasi nilai ekspektasi dari Hamiltonian pada persamaan (1), yakni

$$E_g = 2 \sum_{pq} C_p C_q h_{pq} + \sum_{pqrs} Q_{pqrs} C_p C_q C_r C_s + \frac{1}{R_{AB}} \quad (11)$$

Persamaan (5) merupakan sebuah *generalized eigenvalue problem*. Penyelesaian untuk *generalized eigenvalue problem* berbeda dengan penyelesaian masalah nilai eigen biasa. Matriks  $\mathbf{S}$  pada Persamaan (6) menyebabkan pemecahan solusinya menjadi lebih rumit. Persamaan (5) dapat ditransformasi sedemikian rupa sehingga dapat diselesaikan dengan cara yang sama dengan permasalahan nilai eigen biasa[3]. Misalkan ada matriks  $\mathbf{V}$  yang mentransformasi matriks  $\mathbf{S}$  menjadi matriks satuan:

$$\mathbf{I} = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} \quad (12)$$

Persamaan (5) kemudian dapat dituliskan menjadi seperti berikut:

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{V} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} = \epsilon \mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} \quad (13)$$

Langkah selanjutnya adalah mendefinisikan matriks-matriks berikut:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} \quad (14)$$

$$\mathbf{F}' = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{V} \quad (15)$$

Persamaan (12) dapat disederhanakan menjadi seperti berikut:

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \epsilon \mathbf{C}' \quad (16)$$

Persamaan (15) merupakan permasalahan nilai eigen biasa, sehingga dengan mengetahui matriks  $\mathbf{V}$  maka persamaan Hartree-Fock-Roothaan pada Persamaan (5) dapat diselesaikan sebagai dengan pemecahan masalah nilai eigen biasa dengan menggunakan Persamaan (15). Matriks  $\mathbf{V}$  dapat diperoleh dengan mencari nilai eigen dan vector eigen dari matriks  $\mathbf{S}$  atau dengan mendiagonalisasi matriks  $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \quad (17)$$

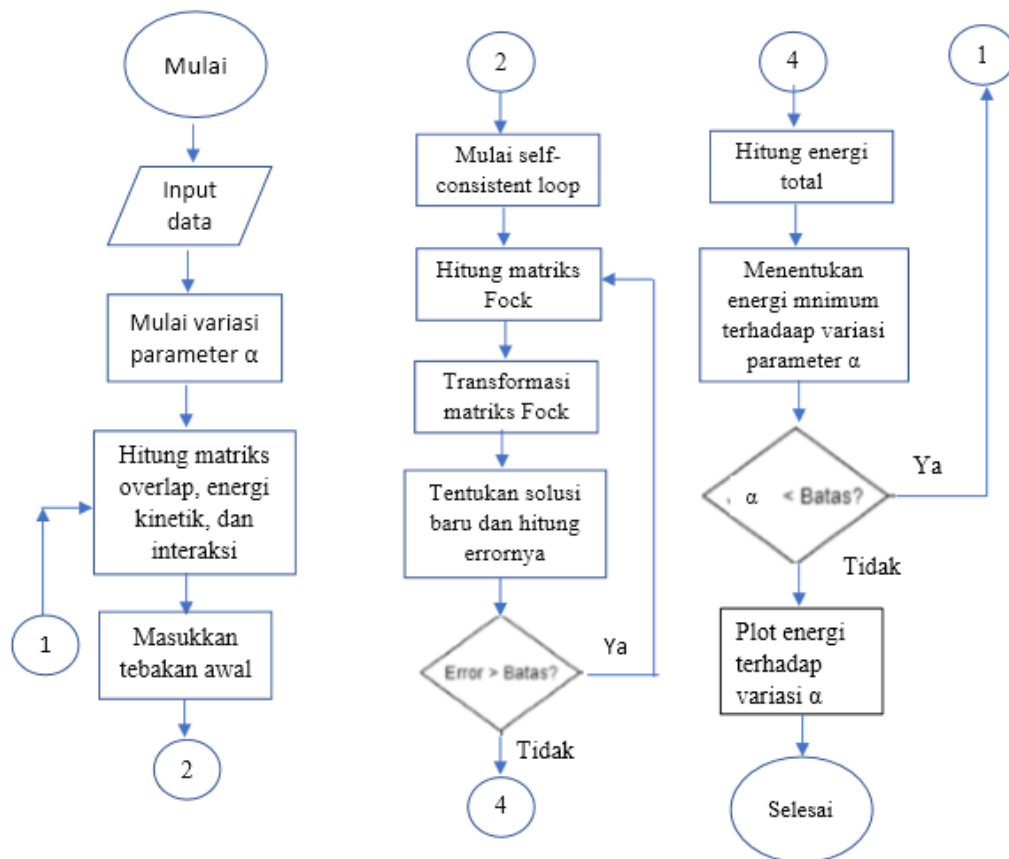
$\mathbf{U}$  merupakan suatu matriks uniter, sementara  $\mathbf{s}$  adalah bentuk diagonal dari matriks  $\mathbf{S}$  yang berisi nilai eigennya. Dengan memilih matriks  $\mathbf{V} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2}$ , maka

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} = \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{I} \quad (18)$$

Sehingga kita telah memperoleh matriks  $\mathbf{V}$  sesuai dengan sifat yang diinginkan.

Secara umum, penyelesaian dengan metode Hartree-Fock Roothaan dapat dilakukan dalam langkah berikut.

- Input data
- Tentukan matriks-matriks,  $h_{pq}$ ,  $S_{pq}$ , dan  $Q_{pqrs}$ .
- Transformasi matriks  $\mathbf{S}$  ke bentuk satuan.
- Inisialisasi nilai matriks densitas  $\mathbf{P}$ .
- *Self-consistent loop*:
- Hitung matriks Fock
- Diagonalisasi matriks Fock
- Konstruksi matriks densitas  $\mathbf{P}$  baru dari vektor eigen yang ditemukan.
- Ulangi langkah sebelumnya hingga konvergen
- Output berupa energi sesuai persamaan (11)



Gambar 2. Flowchart dari program yang dibuat

**Fungsi Basis**

Salah satu solusi analitik dari orbital atomik yang diketahui adalah orbital atomik dari atom hidrogen dan solusi tersebut dapat digunakan untuk pendekatan pada sistem yang lebih umum[3]. Orbital atomik atom hidrogen dapat didekati dengan fungsi yang disebut dengan *Slater-type Orbitals* (STO) seperti berikut:

$$\chi_{\xi} = r^m P_l(x, y, z) e^{-(\xi|\vec{r}-\vec{R}_A|)} \tag{19}$$

STO akan menghasilkan perhitungan yang akurat untuk sistem satu atom, namun untuk sistem yang terdiri dari banyak atom perhitungannya akan menjadi sangat rumit. STO dapat didekati dengan menggunakan fungsi Gaussian untuk sistem yang lebih umum[3]. Pendekatan fungsi STO dengan fungsi Gaussian biasa dituliskan dengan kaidah penulisan STO-nG. Huruf n pada STO-nG menunjukkan berapa jumlah fungsi Gaussian yang digunakan untuk mendekati fungsi STO.

Basis yang digunakan pada program ini pada dasarnya adalah set basis Gaussian yang mempunyai bentuk seperti berikut:

$$\chi(\vec{r}) = e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \tag{20}$$

Konstanta  $\alpha$  adalah konstanta yang sudah ditentukan dan  $\vec{r} - \vec{R}$  adalah jarak relatif elektron terhadap inti di titik  $\vec{R}$ . Fungsi Gaussian dipilih karena fungsi tersebut memiliki sifat khusus berupa perkalian antara fungsi Gaussian akan menghasilkan fungsi Gaussian lagi.

$$e^{-\alpha(\vec{r}-R_A)^2} e^{-\beta(\vec{r}-R_B)^2} = K e^{-(\alpha+\beta)(\vec{r}-R_p)^2} \tag{21}$$

$$R_p = \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta}; K = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2\right)$$

Sifat tersebut memudahkan perhitungan integral yang melibatkan basis-basis tersebut menjadi formula yang berulang sehingga perhitungan komputasinya akan lebih cepat[3].

**Nilai Matriks untuk Fungsi Gaussian**

Matriks *Overlap* adalah nilai ekspektasi dari basis yang bersangkutan. Fungsi basis yang digunakan sudah ditentukan dan dengan memasukan fungsi Gaussian pada Persamaan (20) ke dalam Persamaan (6) lalu memanfaatkan sifat perkalian Gaussian yang ditunjukan pada Persamaan (21) akan didapatkan hasil berikut:

$$S_{\alpha\beta} = 4\pi \int dr r^2 K e^{-\gamma r^2} = \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2\right) \tag{22}$$

$$\gamma = \alpha + \beta; K = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|\right)$$

Hamiltonian inti ( $h_{pq}$ ) pada persamaan (8) terdiri dari komponen kinetik dan potensial. Komponen dari matriks energi kinetik dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$K_{\alpha\beta} = 4\alpha\beta \int (\vec{r} - \vec{R}_A)(\vec{r} - \vec{R}_B) K e^{-\gamma(\vec{r} - \vec{R}_p)} d^3r \tag{23}$$

Kemudian dengan mendefinisikan  $\vec{u} = \vec{r} - \vec{R}_p$  dan memasukannya ke dalam Persamaan (23), didapatkan persamaan berikut:

$$K_{\alpha\beta} = 16\alpha\beta K \pi \left[ \int_0^\infty du u^4 e^{-\gamma u} + (\vec{R}_p - \vec{R}_A)(\vec{R}_p - \vec{R}_B) \int_0^\infty du u^2 e^{-\gamma u} \right] \tag{24}$$

$$= \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \left[ 6 - 4 \frac{\alpha\beta}{(\alpha + \beta)} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2 \right] \times \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2\right]$$

Komponen lain dari Hamiltonian elektron tunggal adalah matriks energi potensial elektron terhadap inti atom. Komponen matriksnya dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$A_{\alpha\beta} = -2\pi Z(\alpha + \beta)^{-1} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|\right] F_0\left[(\alpha + \beta)|\vec{R}_p - \vec{R}_c|^2\right] \tag{25}$$

$$F_0(t) = t^{-\frac{1}{2}} \int_0^{t^{\frac{1}{2}}} dy e^{y^2} \tag{26}$$

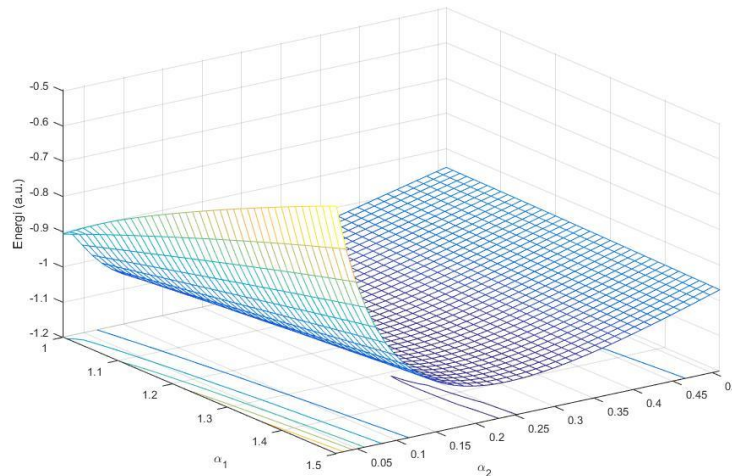
Matrix Q pada persamaan (9) berisi interaksi antar dua buah elektron. Interaksi yang ditinjau adalah interaksi Coulomb dan interaksi *Exchange*. Perhitungan interaksi-interaksi tersebut melibatkan 2 pasang basis (4 buah basis) yang ditinjau. Di sini akan digunakan simbol  $g$  untuk matriks tersebut, yakni

$$g_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{2\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha + \gamma)(\beta + \delta)(\alpha + \beta + \gamma + \delta)^{0.5}} \exp\left[-\frac{\alpha\gamma}{\alpha} + \gamma|\vec{R}_A - \vec{R}_C|^2\right] \tag{27}$$

$$- \frac{\beta\delta}{\beta + \delta} |\vec{R}_B - \vec{R}_D|^2 \left] F_0\left[\frac{(\alpha + \gamma)(\beta + \delta)}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta)} |\vec{R}_p - \vec{R}_q|\right]\right]$$

**HASIL PERHITUNGAN DAN PERBANDINGAN DENGAN DATA REFERENSI**

Di sini akan dilampirkan hasil optimasi parameter variasi dari fungsi basis yang digunakan. Fungsi basis yang digunakan adalah STO-2G dengan parameter variasi  $\alpha_1$  dan  $\alpha_2$ . Dalam program, jarak antar atom diset sebesar 1,4 au. Hasil optimasi tersebut ditampilkan dalam gambar di bawah ini.



Gambar 3. Optimasi parameter variasi fungsi basis STO-2G

Grafik di atas menunjukkan nilai energi ikat (*ground state*) molekul H<sub>2</sub> terhadap parameter variasi pada rentang  $\alpha_1 = 1 - 1,5$  dan  $\alpha_2 = 0 - 0,5$ . Dapat dilihat bahwa nilai energi minimum sebesar -1,1006 Hartree terjadi pada nilai  $\alpha_1 = 1,4625$  dan  $\alpha_2 = 0,235$ . Penentuan energi minimum sebagai nilai energi paling optimal karena pada dasarnya metode Hartree-Fock adalah metode variasi, yang mana meminimumkan nilai energi ketika parameternya divariasikan. Dari Gambar 3 di atas juga dapat dilihat bahwa nilai energi akan bertambah besar di luar rentang yang diberikan, hal ini sesuai dengan teori. Namun yang perlu diperhatikan di sini adalah tidak seperti fungsi basis Slater, pada fungsi basis STO-nG nilai satu parameter variasinya harus jauh lebih besar dari parameter variasi yang lain. Hal ini ditemukan ketika dicoba memilih kedua parameter variasinya berdekatan, misalkan nilai  $\alpha_1 = 1,0$  dan  $\alpha_2 = 0,9$ , maka ini akan memberikan nilai energi sebesar  $-4,2859 \cdot 10^5$  Hartree. Nilai energi ini tidak hanya jauh dari referensi, namun juga lebih kecil, sehingga melanggar konsep energi minimum di atas. Error ini kemungkinan disebabkan oleh komputasi karena sifat alamiah dari fungsi Gaussiannya sendiri.

Lalu pada tabel di bawah ini diberikan perbandingan nilai parameter variasi dari hasil optimasi di atas dengan yang diperoleh dari referensi.

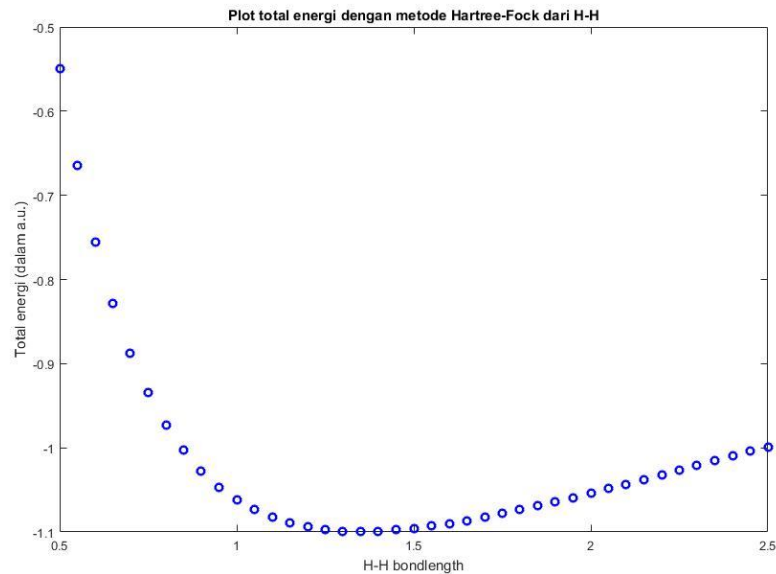
Tabel 1. Perbandingan parameter variasi antara hasil optimasi dengan referensi

Basis	Parameter $\alpha$	E (Hartree)	$E_{\text{eksp}}$ (Hartree)	Error(%)
STO-2G (referensi)	$\alpha_1=1,3095756377$ $\alpha_2=0,233135974$	-1,0994	-1,17447498	6,392216
STO-2G (optimasi)	$\alpha_1= 1,4625$ $\alpha_2=0,235$	-1,1006		6,290043

Di sini dapat dilihat bahwa parameter variasi hasil optimasi memberikan nilai energi lebih teliti dibandingkan referensi dengan selisih error sebesar 0.102%. Hal ini kemungkinan dikarenakan hasil referensi yang sudah *outdated* dimana menggunakan komputer lama yang tentunya lebih lambat dari komputer sekarang. Hal ini juga didukung dengan fakta bahwa teori Hartree Fock Roothan sudah ditinggalkan sekarang dan orang-orang lebih beralih DFT (*Density Functional Theory*).

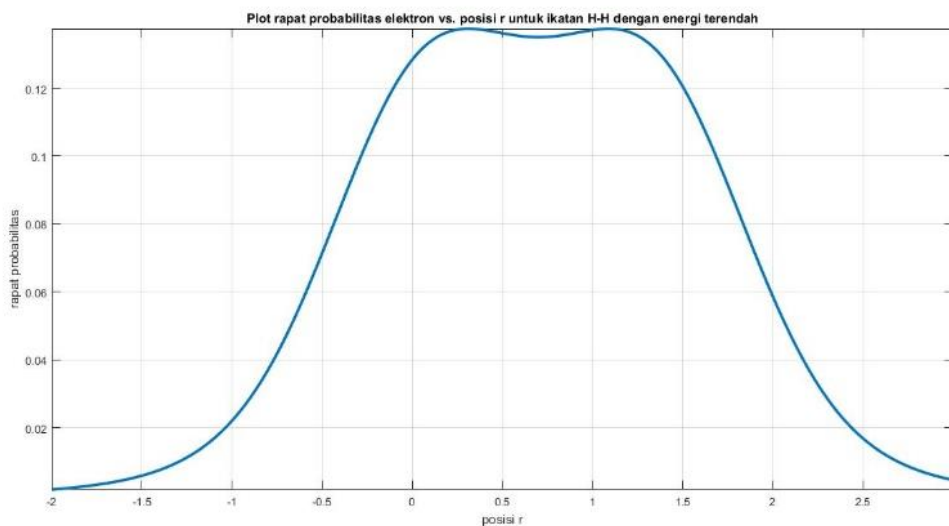
Perhitungan variasi energi ikat untuk keadaan dasar molekul H<sub>2</sub> sebagai fungsi dari jarak antar inti ditunjukkan oleh Gambar 4 yang menunjukkan harga negatif. Energi dengan harga negatif tersebut menandakan keadaan terikat (*bound state*) dengan tingkat-tingkat energi yang terkuantisasi. Molekul dengan keadaan paling stabil memiliki energi ikat paling rendah. Semakin dekat kedua inti, maka energi akan semakin besar yang disebabkan oleh gaya tolak kedua inti, karena memiliki muatan yang sama, sebaliknya semakin jauh posisi relatif kedua inti maka energi ikatnya akan asimtotik menuju nol, yang menandakan bahwa keduanya dapat dipandang sebagai dua atom H yang terpisah. Energi optimum tersebut dapat ditentukan dengan memvariasikan nilai energi terhadap jarak antar atom. Berdasarkan Gambar 2 dan Tabel

2, nilai energi ikat minimum molekul H<sub>2</sub> adalah -1.1006 Hartree atau -29.9488 eV dengan jarak antar atom yaitu 1.4 a.u. atau 0.7408 Å.



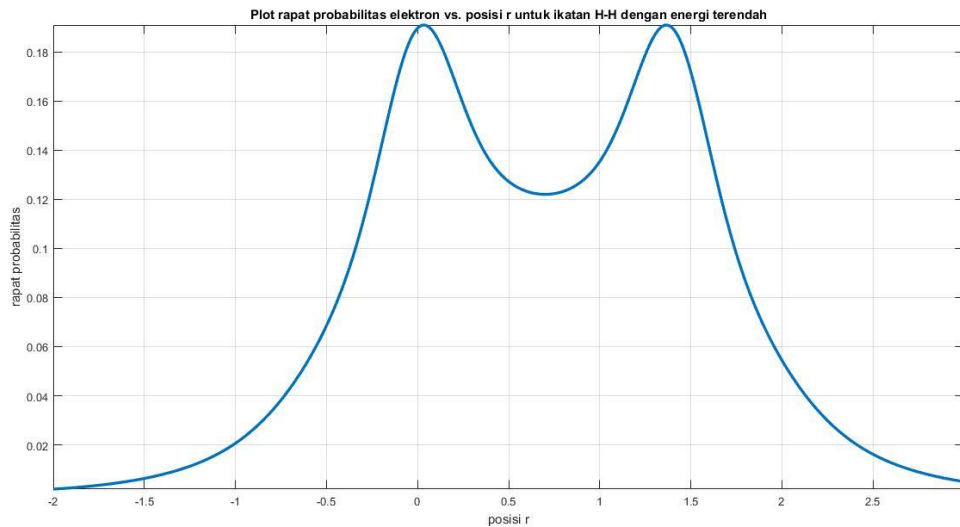
Gambar 4. Energi vs Jarak antar inti H-H dengan basis STO-2G.

Rapat probabilitas elektron hasil perhitungan ditunjukkan oleh Gambar 5 yang menunjukkan kurva karakteristik *overlap* antara dua orbital s dari masing-masing atom H. Sebagai perbandingan, ditunjukkan juga rapat probabilitas dengan menggunakan basis STO-4G yang menghasilkan nilai yang lebih teliti. Hasil ini menunjukkan bahwa kerapatan tertinggi elektron berada tepat di inti atomnya.



Gambar 5. Rapat probabilitas elektron dengan basis STO-2G.





Gambar 6. Rapat probabilitas elektron dengan basis STO-4G.

## KESIMPULAN

Telah dilakukan perhitungan energi ikat molekul  $H_2$  dengan metode Hartree Fock Roothan. Energi ini diperoleh dengan melakukan optimasi terlebih dahulu pada parameter variasi untuk set basis STO-2G. Didapat nilai energi yang lebih teliti daripada referensi, yakni sebesar  $-1.006$  Hartree. Selain itu, pada fungsi basis STO-nG, kami peroleh batasan untuk parameter variasinya, yakni satu parameter variasi tidak boleh berdekatan dengan yang lain. Di sini kami juga melakukan variasi jarak antar atom dan diperoleh jarak antar inti yang paling stabil adalah  $0,7408 \text{ \AA}$ . Rapat probabilitas elektron menunjukkan kemungkinan keberadaan elektron paling tinggi tepat pada kedua inti.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada berbagai pihak yang telah membantu dalam penulisan makalah ini.

## REFERENSI

1. W. Kolos dan L. Wolniewicz, (1968), *Improved Theoretical Ground-State Energy of the Hydrogen Molecule*, Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Department of Physics, University of Chicago. *The Journal of Chemical Physics*, 49(1) 404-410
2. P. Amritanshu, (2006), *h-h\_gnd\_state\_hf.m*, Purdue University. [https://nanohub.org/resources/1719/download/h-h\\_gnd\\_state\\_hf.m](https://nanohub.org/resources/1719/download/h-h_gnd_state_hf.m) (diakses: 20-11-2018)
3. J. M. Thijssen, (1999), *Computational Physics*, Cambridge University Press.