

TEORI KETUMPATAN BERFUNGSI

Oleh: Muhammad Zamir Bin Mohyedin¹

ABSTRAK

Teori Ketumpatan Berfungsi (TKB) adalah kaedah pemodelan mekanik kuantum yang digunakan dalam bidang fizik dan kimia. Asas pada teori pemodelan ini adalah pengiraan tenaga ke atas sistem yang kompleks. Sifat suatu sistem tersebut dapat ditentukan dengan menggunakan fungsian elektron. Teori ini dibangunkan sebagai kaedah memudahkan dan menambah baik daripada teori-teori yang pernah diusulkan pada masa lepas. Antara pembaharuan ketara yang dilakukan adalah TKB tidak mengabaikan bentuk-bentuk tenaga yang dikatakan tidak signifikan oleh kaedah-kaedah sebelumnya. Kemudahan menggunakan teori ini adalah dengan mencari ketumpatan elektron sudah cukup untuk menentukan pelbagai bentuk tenaga yang berlaku dalam sistem tersebut. Dalam makalah ini, penulisan ini akan menghuraikan perkembangan mekanik kuantum daripada aspek pengiraan tenaga bermula dari Model Bohr, Kaedah Hatree-Fock hinggalah Teori Ketumpatan Berfungsi. Dalam berkongsi perkembangan tersebut, penulisan ini memberikan tumpuan bagaimana TKB mampu menjadi teori yang kukuh dalam pemodelan menyanggah teori-teori dan kaedah sebelumnya.

Kata kunci: teori ketumpatan berfungsi, tenaga, fungsian, interaksi

† Makalah ini ditulis bertujuan dibentangkan di Seminar Falsafah Sains Tabii ke-2 anjuran Akademi Sains Islam Malaysia, Institut Penyelidikan Anwar Ibrahim, Pejabat SUK Selangor dan Fufu Terbit bertempat di Institut Penyelidikan Anwar Ibrahim pada 24 & 25 Disember 2016

¹ Muhammad Zamir Mohyedin merupakan pelajar Universiti Teknologi Mara (UiTM) dalam Ijazah Sarjana Sains (Kepujian) Fizik. Beliau boleh dihubungi di zamirmohyedin@gmail.com

PENDAHULUAN

Teori Ketumpatan Berfungsi (TKB) telah memaparkan kaedah jangkauan fungsian yang stabil daripada segi kos penggunaan komputasi dan ketepatan data. Teori ini telah diperuntukkan untuk sistem yang lebih besar dan kompleks berbanding dengan mana-mana kaedah Prinsip-Pertama. Kaedah seperti variasi (*variational principle*) atau perturbasi (*perturbative*) boleh digunakan untuk mendapatkan hasil yang tepat dalam kerangka sistem yang kecil, tetapi telah menjadi piawai pembentukan fungsian ketumpatan yang boleh digunakan untuk sistem yang lebih besar. Kaedah TKB adalah pendekatan untuk menyelesaikan masalah interaksi dalam sistem dengan memetakan permasalahan tersebut menjadi permasalahan tidak-berintekasi. Pendekatan ini boleh digunakan dalam pelbagai lapangan yang mempunyai permasalahan yang sama.²

Jurnal yang pernah diterbitkan oleh Honhenberg dan Kohn pada tahun 1964 telah menjadi asas pada Teori Ketumpatan Berfungsi (TKB). Asas paling utama dalam TKB adalah menggantikan kiraan fungsi-gelombang (*wavefunction*) yang susah dan rumit, iaitu menggantikan kaedah pembolehubah 3N kepada keadah fungsian elektron yang hanya menggunakan 3 pembolehubah. Maka, menggunakan 3 pembolehubah adalah jauh lebih mudah berbanding menggunakan pembolehubah 3N yang terlalu banyak. N merujuk pada jumlah elektron yang setiap daripadanya mempunyai 3 pembolehubah ruang (*spatial*). Teorem pertama menyatakan tenaga keadaan dasar (*ground state*) bergantung pada ketumpatan elektron secara unik. Teorem kedua pula menyatakan meminimalkan tenaga sistem berdasarkan ketumpatan elektron, tenaga keadaan dasar dapat ditemui.³

Proposisi asas Teori Ketumpatan Berfungsi (TKB) adalah kesemua pergerakan yang kompleks dan pasangan korelasi dalam sistem banyak-elektron (*many-electron*) dapat didefinisikan dengan jumlah ketumpatan elektron. Makalah Hohenberg dan Kohn pada tahun 1964 menyatakan jumlah ketumpatan elektron dapat menentukan semua sifat-sifat sistem banyak-elektron. Maka, ketumpatan adalah parameter dasar dalam struktur teori elektronik.⁴

OPERATOR HAMILTONIAN

Operator Hamiltonian diperkenalkan dan didefinisikan seperti berikut,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \dots (1)$$

Operator Hamiltonian adalah jumlah tenaga kinetik dan tenaga potensi zarah dalam sistem. Hamiltonian akan mengalami operator yang berbeza bergantung pada keadaan dan jumlah zarah dalam sistem, termasuk beberapa interaksi dalam tenaga potensi. Bagi sistem molekul, operator Hamiltonian didefinisikan seperti berikut,

² Lihat Burke, K. (2007). *The abc of dft*. 2007. <http://chem.ps.uci.edu/kieron/dft> 36.

³ Lihat Zhou, D. *An Introduction of Density Functional Theory and its Application*.

⁴ Lihat Burke, A. D. (2014), *Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics*. *The Journal of chemical physics* **140** (18): 18A301

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \dots (2)$$

Dua istilah pertama pada persamaan (2) adalah masing-masing tenaga kinetik elektron dan tenaga kinetic nucleus. Tiga istilah terakhir adalah tenaga potensi, yang mana masing-masing interaksi potensi nucleus-elektron, interaksi potensi elektron-elektron dan interaksi potensi nucleus-nucleus.

Berdasarkan persamaan (2), tenaga kinetik adalah yang paling mudah untuk dikira tenaganya kerana tidak mengalami sebarang interaksi. Model Bohr adalah salah contoh tenaga bagaimana tenaga kinetik elektron dapat dikira dengan mudah dan bergantung hanya pada aras di mana elektron itu berada. Tetapi jumlah tenaga kinetik elektron tidak menggambarkan sifat dan keadaan keseluruhan sistem kerana masih terdapat banyak lagi tenaga yang tidak dikira. Kalau dilihat pada persamaan (2), terdapat empat lagi istilah yang masih diabaikan.

ANGGARAN BORN-OPPENHEIMER

Disebabkan susahnyanya untuk menyelesaikan pelbagai jenis tenaga yang terkandung dalam sistem molekul, sebuah anggaran diperkenalkan iaitu Anggaran Born-Oppenheimer. Anggaran ini menjadikan nucleus sebagai pusat geometri relatif pada interaksi kerana nucleus 2000 kali lebih berat daripada elektron. Sistem asalnya adalah nucleus dan elektron sama-sama mengalami pergerakan seperti sistem solar. Planet-planet dalam sistem solar mengelilingi matahari sama seperti elektron mengelilingi nucleus. Pada masa yang sama matahari juga turut mengalami pergerakan sama seperti nucleus. Tetapi anggaran ini membuatkan nucleus berada dalam keadaan statik dan dianggap tidak bergerak untuk memudahkan permasalahan.

Maka, operator Hamiltonian didefinisikan seperti berikut. Daripada persamaan (2),

$$\begin{aligned} \text{Daripada,} \quad \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \\ \text{Kemudian,} \quad \hat{T}_n &= 0, \quad \hat{V}_{nn} = 0 \end{aligned}$$

Tiada tenaga kinetik bagi nucleus dan tenaga interaksi antara nucleus dan nucleus berdasarkan anggaran tersebut. Tenaga-tenaga ini diabaikan. Maka, persamaan yang baru adalah seperti berikut,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \dots (3)$$

Daripada sini, kita hanya akan menghitung fungsi elektron yang menggambarkan sifat elektron relatif dengan nucleus. Menyelesaikan fungsi-gelombang ini akan memberikan tenaga elektronik yang menjelaskan jumlah tenaga sistem secara anggaran. Walau bagaimanapun, anggaran ini masih tidak dapat menyelesaikan permasalahan berikutan interaksi antara elektron.

KAEDAH HARTREE-FOCK

Kaedah ini berdefinisi bahawa setiap elektron dalam sistem banyak-elektron (*many-electron system*) bergerak secara bebas dan keadannya ditentukan dengan fungsi putaran-orbit (*spin-orbital function*), iaitu satu-elektron fungsi-gelombang (*one-electron wave-function*).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \dots (3)$$

Persamaan (3) kadangkala dipanggil sebagai elektronik Hamiltonian yang terdiri daripada tiga jumlah tenaga. Dua istilah pertama adalah jumlah untuk elektron tunggal yang juga dikenali sebagai 'operator elektron-tunggal' (*single-electron operator*). Istilah terakhir adalah operator elektron-berganda. Elektron-berganda inilah yang menjadikan persamaan Schrodinger begitu sukar untuk diselesaikan secara algebra. Sekiranya kita mengabaikan tenaga elektron-berganda ini, persamaannya mudah untuk diselesaikan.

Katakan kita mempunyai satu fungsi-gelombang elektron-tunggal, maka,

$$\hat{h}\psi = e\psi$$

Oleh kerana anggaran Born-Oppenheimer telah terpakai, mencari fungsi-gelombang elektron mampu menyelesaikan jumlah tenaga dalam sistem. Maka, apabila kita menemui fungsi-gelombang satu-elektron, kita akan menemui jumlah tenaga dalam sistem. Persamaannya adalah seperti berikut,

$$\hat{h}\psi_i = e_i\psi_i \dots (4)$$

Jumlah fungsi-gelombang adalah produk setiap fungsi-gelombang elektron tunggal,. Maka,

$$\begin{aligned}\Psi &= \psi_a\psi_b\psi_c \dots \psi_N \\ E &= e_a e_b e_c \dots e_N\end{aligned}$$

$$\text{Maka, } \hat{H}\Psi = E\Psi \dots (5)$$

Persamaan (5) adalah jumlah tenaga apabila interaksi elektron-elektron diabaikan. Masalah interaksi ini adalah semua zarah berinteraksi dalam keadaan yang sangat rumit. Maka, tiada lokasi dan keadaan yang tetap untuk zarah tersebut. Kaedah Hartree-Forck membangunkan idea analisis masalah banyak-tubuh (*many-body problem*) melalui melihat masalah itu pada satu-tubuh (*one-body*) dengan membawa idea fungsi-gelombang elektron-tunggal anti-simetri orbital.

Orbital molekul adalah fungsi matematik yang memberikan sifat-sifat elektron di mana-mana kawasan tertentu dalam sitem. Fungsi-gelombang ini adalah produk elektron orbital yang bergerak secara bebas sesame sendiri. Ini bermaksud, satu elektron berinteraksi dengan elektron lain dalam bentuk purata kedudukan elektron-elektron lain. Atau dengan maksud lain, elektron tersebut berinteraksi dengan medan Coulomb. Purata kedudukan ini bukanlah kedudukan elektron yang sebenar. Ia adalah bentuk anggaran yang tidak mempunyai sebarang perubahan signifikan.

Persamaan fungsi-gelombangnya adalah produk elektron orbital seperti berikut,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \dots (6)$$

Dalam Prinsip Pengecualian Pauli (*Pauli Exclusion Principle*), zarah fermion mestilah dalam keadaan anti-simetri apabila berinteraksi antara satu sama lain atau berlaku pertukaran (*exchange*) antara dua fermion. Selain daripada tiga paksi, fermion juga mempunyai paksi koordinat putaran-ruang (*space-spin*). Penentu Slater (*Slater Determinant*) diperkenalkan untuk menepati syarat prinsip tersebut. Persamaannya adalah seperti berikut,

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) \\ \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) &= \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) - \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \\ \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \dots (7)\end{aligned}$$

Persamaan (7) adalah contoh fungsi-gelombang untuk dua elektron berinteraksi. Dalam bentuk penentunya (*determinant*) adalah seperti berikut,

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \\ \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \end{vmatrix} \\ \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \dots (8)\end{aligned}$$

Penentu Slater menyatakan, mana-mana kedudukan simetrik akan menghasilkan jumlah kosong. Maka, seluruh orbital harus mempunyai kedudukan anti-simetri yang menepati Prinsip Pengecualian Pauli.

TEORI KETUMPATAN BERFUNGSI

Teori Ketumpatan Berfungsi telah mengambil kira tenaga pertukaran (*exchange*) dan tenaga korelasi (*correlation*) yang diabaikan oleh kaedah Hartree-Fock. Tenaga pertukaran adalah tenaga tangkisan (*repulse*) yang dihasilkan apabila elektron mempunyai putaran (*spin*) yang sama dalam satu aras yang sama (*same level*). Jangan keliru dengan tenaga tangkisan yang selalu kita panggil sebagai daya Coulomb (*Coulomb force*) yang terhasil daripada persamaan caj antara dua zarah. Kaedah Hartree-Fock memastikan interaksi antara elektron haruslah bersifat anti-simetri. Ini bermaksud mereka menutup kebarangkalian interaksi antara elektron itu berlaku dalam bentuk simetri. Tetapi TKB tidak menutup kebarangkalian tersebut.

Tenaga korelasi pula adalah tenaga pergerakan elektron memastikan mereka berada dalam jarak supaya tidak berlaku sebarang bentuk tenaga tangkisan. Sistem cenderung pada pembentukan tenaga yang rendah. Tenaga tangkisan yang berlaku adalah tenaga yang tinggi.

Semakin hampir jarak antara dua elektron yang sama putaran dalam satu aras yang sama, maka tenaga untuk elektron menangkis antara satu sama lain itu akan menjadi semakin tinggi. Hal yang sama berlaku untuk daya Coulomb antara dua elektron. Maka, tenaga korelasi ini adalah tenaga pergerakan untuk menjaga jarak supaya tidak berlaku sebarang tenaga tangkisan dan daya Coulomb. Tetapi ini tidak bermaksud TKB menutup keberangkalian elektron-elektron ini akan bertembung antara satu sama lain.

Kaedah Hartree-Fock adalah kaedah yang sangat sukar untuk digunakan apabila melibat sistem yang kompleks. Kita ambil contoh untuk menyelesaikan tenaga molekul karbon dioksida yang mempunyai 22 elektron. Setiap elektron mempunyai 3 ruang-dimensi (tiga paksi). 22 elektron bermaksud 66 ruang-dimensi. Ini bermaksud, harus mempunyai 66 Penentu Slater untuk menyelesaikan jumlah tenaga. TKB menggunakan pendekatan mengira ketumpatan elektron yang hanya mempunyai tiga pembolehubah sahaja untuk menyelesaikan jumlah tenaga.

TKB mempunyai dua teorem dikenali sebagai Teorem Hohenberg-Kohn. Teorem pertama menyatakan bahawa jumlah tenaga adalah fungsian unik ketumpatan elektron. Ini bermaksud ketumpatan elektron dapat menentukan jumlah tenaga dalam suatu sistem. Teorem H-K didefinisikan seperti berikut,

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ne}[\rho] \cdots (9)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \cdots (10)$$

Ketumpatan mempunyai hubungan unik dengan tenaga potensi eksternal. Potensi eksternal yang berbeza akan memberikan ketumpatan keadaan dasar yang berbeza. Ketumpatan yang ditemui ini mengandungi semua informasi dan sifat dalam sistem.

Teorem kedua pula menyatakan bahawa tenaga keadaan dasar yang ditemui adalah tenaga terendah jika dan hanya jika input ketumpatan adalah benar-benar ketumpatan keadaan dasar. Teorem kedua mengikuti Prinsip Variasi (*Variational Principle*).

Sehingga persamaan Kohn-Sham dibangunkan, tiada siapa yang tahu apakah ketumpatan keadaan dasar yang dibangunkan oleh teorem Hohenberg-Kohn sehinggakan manusia tidak dapat memanfaatkan teorem ini dalam menyelesaikan permasalahan tenaga sistem molekul. Sekiranya orang tahu nilai persamaan (10), persamaan Schrodinger dapat diselesaikan secara tepat untuk mana-mana sistem. Dari persamaan (10),

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \cdots (11)$$

Dari persamaan (11), $J[\rho]$ merujuk pada daya Coulomb. $E_{ncl}[\rho]$ pula merujuk pada tenaga pertukaran (*exchange*) dan tenaga korelasi (*correlation*) yang telah dijelaskan sebelumnya. Tenaga $E_{ncl}[\rho]$ adalah bentuk tenaga yang tidak dapat diselesaikan oleh teorem H-K. Termasuklah juga tenaga kinetik $T[\rho]$.

Untuk menyelesaikan permasalahan ini, Kohn-Sham mencadangkan tenaga pertukaran-korelasi (*Exchange-Correlation Energy*) yang mengira semua tenaga yang tidak diketahui seperti berikut,

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \cdots (12)$$