

BAB II

STUDI LITERATUR

II.1 Struktur Kristal

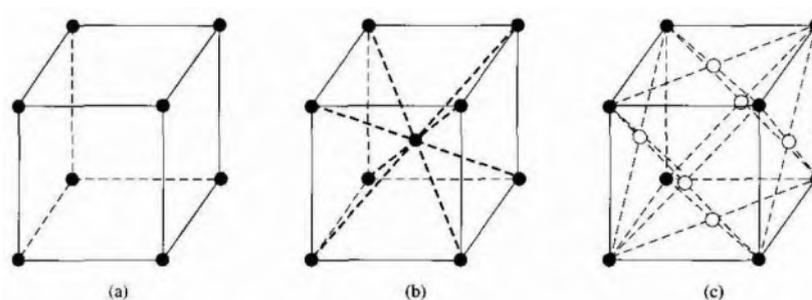
Kristal merupakan benda padat yang terdiri atas kumpulan atom-atom (basis) yang berada pada lingkungan periodik (kisi). Permukaan juga merupakan potongan dari kumpulan atom-atom yang tersusun secara periodik. Sehingga permukaan merupakan potongan sebuah kristal. Kristal terbentuk saat basis diletakkan di dalam kisi dan tersusun secara periodik menyebar ke segala arah. Basis adalah perulangan dari atom-atom yang identik. Kisi atau (*lattice*) adalah deretan takhingga dari titik-titik diskrit dengan susunan dan orientasi yang tepat sama. Lattice tiga-dimensi dapat didefinisikan oleh tiga vektor translasi \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , yang disusun pada titik \mathbf{R} :

$$\vec{\mathbf{R}} = n_1\hat{\mathbf{a}}_1 + n_2\hat{\mathbf{a}}_2 + n_3\hat{\mathbf{a}}_3, \quad (\text{II.1})$$

dengan n_1 , n_2 , dan n_3 adalah koefisien. Sebuah kristal dikatakan primitif jika posisi atom dalam kristal selalu bisa dituliskan melalui Persamaan (II.1), dengan nilai n_1 , n_2 , dan n_3 yang cocok.

II.1.1 Struktur Kristal Sederhana

Salah satu konsep mendasar dalam kalkulasi *plane-wave* DFT adalah struktur kristal. Bentuk paling sederhana dari struktur kristal dapat dijelaskan sebagai berikut. Misalkan dalam ruang tiga dimensi terdapat kubus dengan sisi a . Setiap sudut kubus tersebut terdapat sebuah atom logam. Posisi dari atom-atom ini dapat didefinisikan menggunakan koordinat Cartesian yakni $\mathbf{r} = (n_1a, n_2a, n_3a)$, dengan n_1 , n_2 , dan n_3 merupakan bilangan integer. Struk-



Gambar II.1: *Simple-cubic*, *Body-centered cubic*, dan *Face-centered cubic*. (Kittle 2005)

tur atom-atom seperti ini disebut *simple cubic*. Sehingga informasi yang dibutuhkan untuk mendefinisikan struktur kristal dari sebuah *simple cubic* adalah *lattice constant a*.

Jenis-jenis *lattice* ada dua, yaitu *lattice* dua-dimensi dan *lattice* tiga-dimensi. *Lattice* tiga-dimensi dapat dikelompokkan menjadi beberapa tipe berbeda yaitu, triclinic, monoclinic, orthorhombic, tetragonal, trigonal, hexagonal, dan cubic. Struktur kristal kubik terdiri dari *simple cubic*, *body-centered cubic* (BCC), dan *face-centered cubic* (FCC) seperti diilustrasikan pada Gambar II.1. Konsep *lattice* ini kemudian digunakan untuk menentukan bentuk kristal dari setiap elemen dalam tabel periodik. Setiap elemen memiliki bentuk kristal yang unik dan beda satu sama lain. Struktur kristal yang terlibat dalam kalkulasi DFT harus didefinisikan melalui dua tahap. Pertama, pendefinisian volume yang akan memenuhi ruang. Kedua, pendefinisian posisi atom yang ada pada volume tersebut. (Kittle 2005)

Simple cubic, volume yang sesuai adalah sebuah kubus dengan sisi a yang salah satu sudutnya berimpit dengan $(0,0,0)$. a merupakan *lattice parameters* dari volume. Terdapat posisi satu atom pada volume terletak pada $(0,0,0)$. Dua tahap tersebut telah mendefinisikan struktur kristal dari sebuah unsur yang tersusun dari struktur *simple cubic*. Vektor yang mendefinisikan volume dan posisi atom pada sel tersebut secara kolektif dikenal dengan *supercell*. *Supercell* merupakan input paling mendasar dari sebuah kalkulasi DFT. Pilihan volume yang telah dilakukan bukanlah satu-satunya. Supercell dapat dide-

fenisikan dengan volume sel yang lain, seperti sebuah kubus dengan panjang sisi $2a$ berisi empat atom yang terletak pada titik $(0,0,0)$, $(0,a,0)$, $(0,0,a)$, dan $(a,0,0)$. Begitupun dengan volume sel dan ukuran atom yang lain. *Supercell* yang mengandung jumlah atom minimum yang dapat digunakan untuk mendefinisikan sebuah struktur tertentu disebut *primitive cell*. Di alam, contoh unsur yang atom-atomnya tersusun secara *simple cubic* adalah polonium.

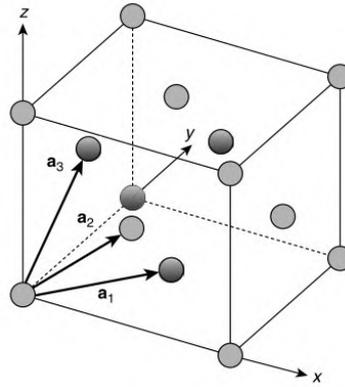
Face-Centered Cubic, *simple cubic* yang telah dijelaskan di atas merupakan struktur kristal yang paling sederhana. Namun, struktur tersebut terbatas dalam penggunaan. Karena selain polonium, tidak ada unsur yang memiliki struktur *simple cubic*. Struktur kristal yang lebih umum digunakan dalam tabel periodik adalah *face-centered cubic* (fcc). Struktur ini dapat dibentuk dengan menyusun kubus-kubus dengan panjang sisi a , di mana pada setiap sudut dan setiap bidang sisi dari setiap kubus terdapat atom. *Supercell* untuk fcc dapat didefinisikan menggunakan kubus tersebut dan meletakkan atom pada $(0,0,0)$, $(0,a/2,a/2)$, $(a/2,0,a/2)$, dan $(a/2,a/2,0)$. Tidak seperti *supercell* pada sc, *supercell* untuk fcc terdiri atas empat atom yang berbeda. *Primitive cell* untuk fcc dapat didefinisikan dengan menghubungkan atom pada pusat sel dengan tiga atom pada pusat atom di *supercell* yang lain. Vektor sel-sel tersebut adalah

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\ \mathbf{a}_2 &= a\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ \mathbf{a}_3 &= a\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right).\end{aligned}\tag{II.2}$$

Vektor ini mendefinisikan kisi fcc jika atom diletakan pada posisi

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3\tag{II.3}$$

untuk semua integer n_1, n_2 , dan n_3 . Situasi ini diilustrasikan oleh Gam-



(h)

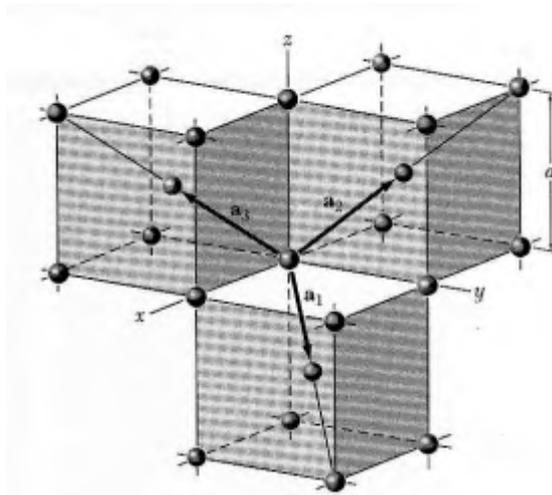
Gambar II.2: Ilustrasi vektor sel pada fcc. (Sholl and Steckel 2009)

bar II.2.

Body-Centered Cubic, mempunyai sebuah atom pada pusat kubus dan sebuah atom pada setiap titik sudut kubus. Sel satuan bcc memiliki dua buah atom, yang diperoleh dari jumlah seperlapan atom pada delapan titik sudut ditambah satu atom pada pusat kubus $[(8 \times 1/8) + 1]$. Terdapat satu atom per sel primitif, dengan atom pada sudut 000 dan atom berpusat $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ dari kisi ruang *simple-cubic*. Setiap atom dapat dilihat seperti ditengah dari kubus atom dari jenis yang berlawanan, jadi jumlah tetangga terdekat yaitu delapan. (Kittle 2005) Berikut gambar sel primitif dari bcc Gambar II.3. Vektor primitif dari kisi bcc adalah

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}) \\
 \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}a(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \\
 \mathbf{a}_3 &= \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})
 \end{aligned}
 \tag{II.4}$$

Kristal lain yang mempunyai struktur seperti ini, yaitu : chromium, columbium, barium, vanadium, molybdenum dan tungsten.



Gambar II.3: Sel primitif dari struktur *body-centered cubic*. (Kittle 2005)

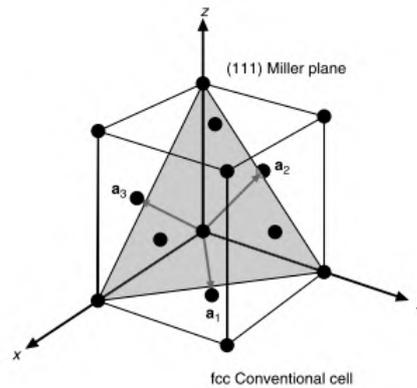
II.1.2 Sistem Indeks pada Bidang Kristal

Salah satu cara untuk membuat surface yaitu memotong bidang sebuah kristal. Setiap kristal memiliki struktur yang berbeda dan dapat memotong kristal dengan arah yang berbeda pula. Sehingga terdapat berbagai jenis permukaan dalam hal susunan atom pada permukaan. Maka membutuhkan notasi untuk mempertimbangkan permukaan akan digunakan.

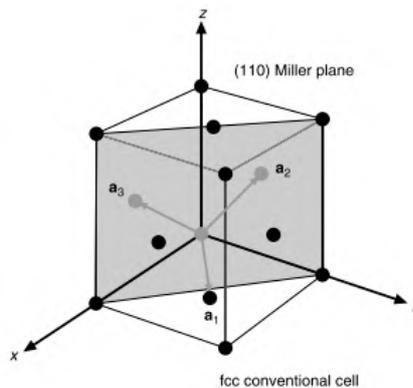
Bidang kristal ditentukan oleh tiga titik yang terletak tidak pada garis yang sama. Jika setiap titik terletak pada sumbu kristal yang berbeda, bidang tersebut dapat ditentukan dengan menyatakan koordinat dari titik-titik dalam bentuk konstanta kisi a_1 , a_2 , a_3 . Bidang diidentifikasi oleh tiga indeks miller (hkl), vektor normal pada bidang dalam tanda kurung $[hkl]$. Untuk menentukan vektor pada bidang kristal sebagai berikut.

1. Menentukan titik perpotongan (intersep) pada sumbu-sumbu dalam bentuk konstanta kisi. Sumbu-sumbu tersebut dapat merupakan sel primitif atau sel konvensional.
2. Menentukan titik *reciprocal* ($1/\text{intersep}$) kemudian mengalikan dengan faktor penskala yang membuat setiap integer sekecil mungkin. Hasil angka tersebut disebut indeks miller.

Permukaan dengan struktur kristal fcc digambarkan pada Gambar II.4 .Bi-



Gambar II.4: Permukaan dengan indeks miller (111). (Sholl and Steckel 2009)

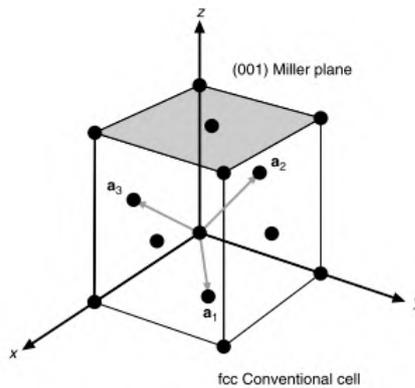


Gambar II.5: Permukaan dengan indeks miller (110). (Sholl and Steckel 2009)

dang tersebut memotong sumbu x , y , dan z pada titik 1, 1, dan 1. Nilai reciprocalnya yaitu $1/1$, $1/1$, dan $1/1$. Sehingga permukaan tersebut berindeks miller (111). Permukaan dengan indeks miller (110) digambarkan pada Gambar II.5. Permukaan tersebut memotong sumbu x dan y pada titik 1 dan tidak memotong pada sumbu z . Sehingga permukaan tersebut berindeks miller (110). Contoh lain dari indeks miller ditampilkan pada Gambar II.6.

II.1.3 *Reciprocal Lattice*

Struktur kristal yang periodik mengakibatkan semua sifat diri dari kristal tersebut juga periodik. Contohnya, potensial elektrostatik (V) suatu kristal akan periodik. Sesuatu yang periodik dapat didekati dengan transformasi Fourier, (Kittle 2005)



Gambar II.6: Permukaan dengan indeks miller (001). (Sholl and Steckel 2009)

$$V(\vec{\mathbf{R}}) = V(r + \vec{\mathbf{R}}) \quad (\text{II.5})$$

bentuk $V(r)$ sendiri adalah,

$$V(r) = \Sigma(C_0 \exp [i\mathbf{G}r]). \quad (\text{II.6})$$

Dengan demikian Persamaan (II.5) menjadi

$$V(r + \vec{\mathbf{R}}) = \Sigma(C_0 \exp [iGr] \cdot \exp [i\vec{\mathbf{G}}\vec{\mathbf{R}}]), \quad (\text{II.7})$$

dengan \mathbf{G} adalah vektor yang dapat berubah-ubah dan \mathbf{R} adalah vektor *lattice* dari Persamaan (II.5). Dari Persamaan (II.7) dapat dilihat bahwa $\exp[i\vec{\mathbf{G}}\vec{\mathbf{R}}] = 1$, sehingga :

$$i\vec{\mathbf{G}}\vec{\mathbf{R}} = i2\pi l \quad (\text{II.8})$$

bilangan imajiner i dapat dicoret pada masing-masing sisi sehingga Persamaan (II.8) menjadi,

$$\begin{aligned}
\vec{G}\vec{R} &= 2\pi l \\
&= (n_1\hat{\mathbf{a}}_1 + n_2\hat{\mathbf{a}}_2 + n_3\hat{\mathbf{a}}_3) \cdot (m_1\hat{\mathbf{b}}_1 + m_2\hat{\mathbf{b}}_2 + m_3\hat{\mathbf{b}}_3) \\
&= (n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3),
\end{aligned} \tag{II.9}$$

dengan sifat (Kittel 2005)

$$\hat{\mathbf{a}}_i\hat{\mathbf{b}}_j = 2\pi\delta_{ij}. \tag{II.10}$$

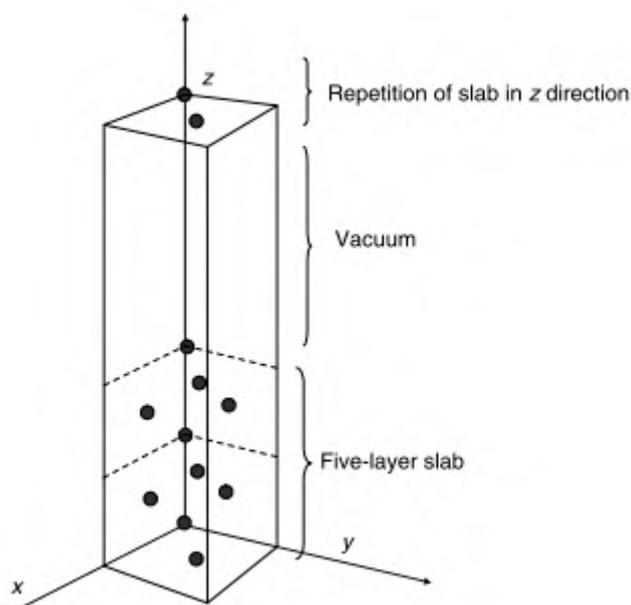
Persamaan (II.9) menjadi

$$(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3) = l. \tag{II.11}$$

Vektor \mathbf{G} disebut sebagai *reciprocal lattice*. Vektor *lattice* dan *reciprocal lattice* adalah satu kesatuan yang masing-masing ditinjau dalam ruangan (*space*) yang berbeda. Vektor *lattice* berada di dalam *position space* dan *reciprocal lattice* berada di dalam *momentum space*. *Reciprocal lattice* adalah vektor *lattice* yang ditinjau dalam *momentum space*. *Reciprocal lattice* juga sering disebut *k-point*. (Groß 2007) *Reciprocal lattice* berhubungan erat dengan vektor *lattice* karena *reciprocal lattice* adalah transformasi fourier dari vektor *lattice*.

K-point penting untuk menentukan keadaan dasar sebuah permukaan, karena *k-point* merepresentasikan sifat-sifat fisis dari permukaan itu sendiri. (Kittel) Dengan demikian, memilih nilai *k-point* yang tepat akan memberikan hasil yang tepat pula untuk mencari keadaan dasar sebuah permukaan.

Salah satu cara penentuan *k-point* adalah metode Monkhorst-Pack. Cara ini cocok digunakan untuk kalkulasi *slab* maupun kalkulasi *bulk*. Hal pertama yang harus dilakukan adalah memeriksa vektor *reciprocal lattice* yang bersesuaian dengan *supercell* yang digunakan. *Supercell* ditampilkan pada Gambar II.7.



Gambar II.7: *supercell* mendefinisikan suatu material dengan permukaan padat ketika digunakan dengan batasan-batasan periodik pada tiga dimensi. (Sholl and Steckel 2009)

$$\begin{aligned}
 \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \bullet (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\
 \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \bullet (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \\
 \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \bullet (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}
 \end{aligned} \tag{II.12}$$

Menggunakan Persamaan (II.12) dapat diketahui bahwa $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 2\pi/a$ dan $|\mathbf{b}_3| = 2\pi/5a$. Karena *supercell* ini memiliki dimensi yang "panjang" pada *real space* sehingga *reciprocal space*-nya memiliki dimensi yang "pendek". Ini menunjukkan bahwa tidak dibutuhkan banyak *k point* pada arah \mathbf{b}_3 seperti pada dua arah yang lain. Untuk *supercell* ini, menggunakan $M_1 \times M_1 \times M_2$ *k-point*, di mana $M_1 > M_2$, akan diperoleh geometri yang sesuai.

Fakta bahwa terdapat dimensi yang panjang pada *supercell* termasuk wilayah vakum memperkenalkan observasi yang bermanfaat pada pemilihan *k point*. Jika wilayah vakum cukup besar, kerapatan elektron berubah menjadi

nol pada daerah di sekitar *slab*. Hal ini menunjukkan bahwa hasil yang akurat mungkin diperoleh menggunakan satu *k-point* pada arah \mathbf{b}_3 . Sebagai sebuah hasil kalkulasi, *k-point* yang sering digunakan adalah $M \times N \times 1$, dengan M dan N dipilih secara memadai pada ruang k pada *plane* dari *surface*. Pada contoh ini, telah didefinisikan bahwa $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2|$, M dan N akan memiliki nilai yang sama agar sesuai dengan simetri dari *supercell*.

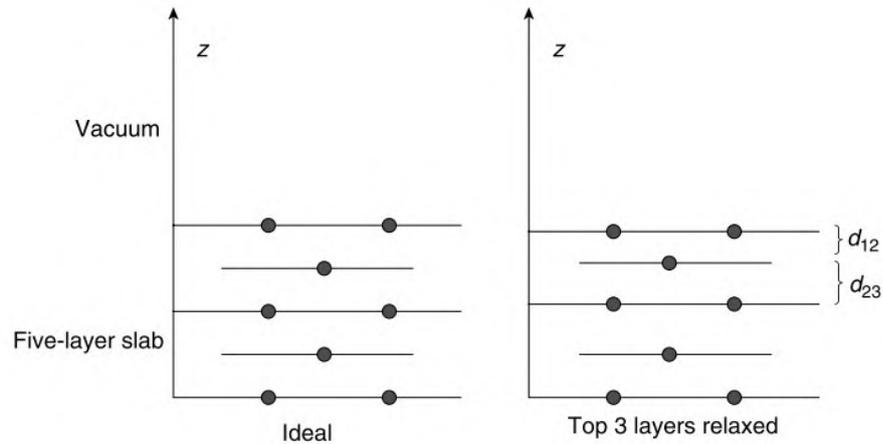
II.2 Ilmu Permukaan

Ilmu permukaan adalah sebuah studi yang mempelajari tentang interaksi pada kristal atau sistem solid. Interaksi tersebut menyebabkan berbagai fenomena yang menarik untuk dipelajari, seperti adsorpsi, absorpsi, *gas-surface scattering*, disosiasi diatomik molekul, dan masih banyak lagi. Secara teknologi permukaan itu penting untuk berbagai bidang seperti katalis, *interface*, membran untuk pemisahan gas, dan fabrikasi semikonduktor. (Sholl and Steckel 2009)

Pemahaman tentang geometri permukaan dan struktur elektronik permukaan itu sangat penting. Struktur elektronik diberikan oleh dua besaran fisis, yaitu fungsi gelombang ψ dan korespondensi energi, E . Terdapat dua jenis ψ , yaitu ψ total dan ψ molekular orbital. ψ molekular orbital tersebut menyusun ψ total dan menentukan geometri. Dalam kasus permukaan, geometri *surface* dibutuhkan meskipun ψ molekular orbital pada struktur elektronik sudah merujuk pada geometri. Hal tersebut terjadi karena jarak satu level dengan level berikutnya sangat kecil sehingga membutuhkan ikatan. Jarak tersebut tidak bisa didapatkan dari ψ molekular orbital. Sehingga membutuhkan geometri permukaan dan struktur elektronik permukaan.

II.2.1 *Surface Relaxation*

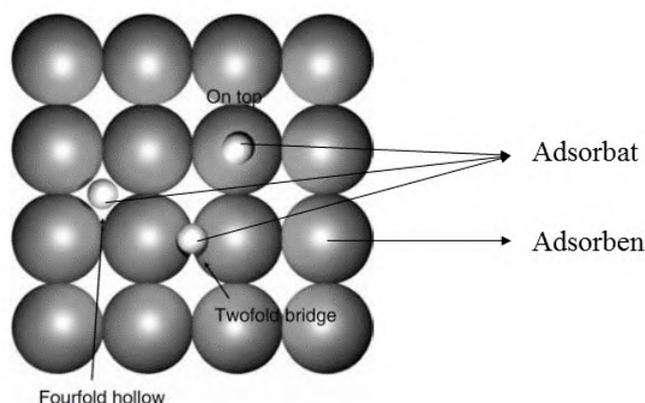
Sebuah atom diletakan pada suatu model *slab* untuk membentuk *five-layer slab*. Posisi dari atom ini merupakan posisi ideal atau *bulk* untuk material



Gambar II.8: [Ilustrasi skematik dari relaksasi atom permukaan pada model *slab*]Ilustrasi skematik dari relaksasi atom permukaan pada model *slab*. Tiga *layer* teratas dapat terelaksasi sedangkan pada bagian bawah tetap pada keadaan ideal *bulk*. (Sholl and Steckel 2009)

fcc. Pada fcc *bulk*, jarak antara dua *layer* yang berdekatan haruslah identik. Tetapi, *layer* di sekitar surface tidaklah harus identik. Koordinat atom pada permukaan berkurang dibandingkan dengan koordinat pada *bulk*. Sehingga jarak antar*layer* pada permukaan berbeda dengan jarak antar *layer* pada *bulk*. Fenomena ini dikenal sebagai relaksasi permukaan. Tujuan dari perhitungan awal permukaan adalah untuk mengarakterisasi relaksasi ini. (Sholl and Steckel 2009)

Gambar II.8 menampilkan posisi atom pada kalkulasi DFT untuk model *five-layer slab* dari sebuah permukaan sebelum dan sesudah relaksasi ditunjukkan secara skematik. Bagian kiri merupakan *slab model* yang asli dengan atom diletakan pada posisi *bulk*. Bagian kanan merupakan *slab model* setelah relaksasi pada tiga *layer* teratas. Relaksasi permukaan menyaratkan bahwa permukaan hasil relaksasi memiliki nilai energi yang lebih rendah dibanding permukaan mula-mula. Geometri dari permukaan yang terelaksasi dapat diperoleh dengan meminimalkan energi sebagai fungsi posisi atom-atom pada *supercell*.



Gambar II.9: Adsorbat dan adsorben. (Sholl and Steckel 2009)

II.2.2 Energi Adsorpsi

Clean surface yaitu permukaan yang keadaannya masih sama dengan material kristalnya. Fenomena menarik terjadi pada permukaan yaitu terdapat atom atau molekul yang mulai berinteraksi dengan permukaan. Salah satunya yaitu fenomena adsorpsi. Adsorpsi adalah melekatnya suatu atom atau molekul pada atom penyusun lapisan paling atas suatu permukaan. Pada proses adsorpsi terdapat dua istilah penting, yaitu adsorben dan adsorbat. Adsorben adalah permukaan tempat atom atau molekul melekat. Sedangkan adsorbat adalah atom atau molekul yang melekat pada permukaan tersebut. Seperti ditampilkan pada Gambar II.9.

Proses adsorpsi terjadi ikatan antara atom penyusun permukaan dengan atom atau molekul tersebut. Perbedaan energi adsorbat sebelum dan sesudah melekat adsorben disebut energi adsorpsi. Energi adsorpsi (E_{ads}) dituliskan sebagai :

$$E_{ads} = E_{sistem} - (E_{permukaan} + E_{adsorbat}).$$

Simbol E_{sistem} adalah energi pada saat adsorbat berinteraksi dengan permukaan, $E_{permukaan}$ adalah energi keadaan dasar permukaan $E_{adsorbat}$ energi keadaan dasar adsorbat. Nilai penjumlahan $E_{permukaan}$ dan $E_{adsorbat}$ selalu lebih besar daripada E_{sistem} sehingga nilai adsorpsi selalu bernilai negatif. Ni-

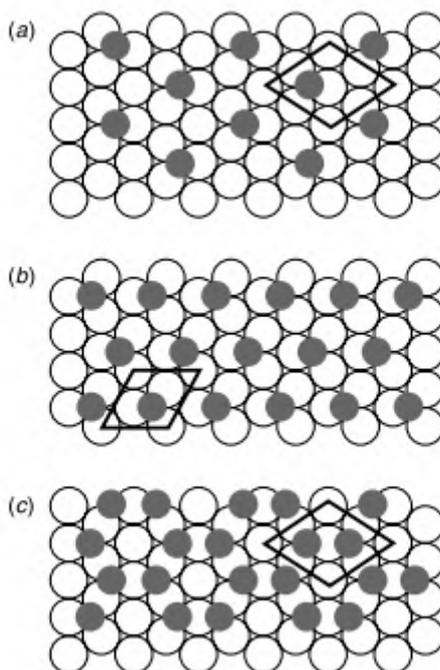
lai negatif pada energi adsorpsi mengindikasikan bahwa adsorbat membentuk ikatan dengan atom-atom pada lapisan terluar suatu permukaan.

Adsorpsi memainkan peran penting dalam banyak proses, termasuk korosi, oksidasi material, deposisi grafin, dan pembentukan katalis heterogen. Katalis heterogen digunakan dalam banyak bidang industri dan energi di dunia.

II.2.3 Efek *Surface Coverage*

Supercell dengan adsorbat pada sebuah permukaan, secara tidak langsung menggambarkan sebuah periodik. Periodik tersebut yaitu *overlayer* pada permukaan yang berulang secara teratur. *Overlayer* merupakan lapisan adsorbat yang mengalami adsorpsi pada permukaan. Adsorbat dalam sebuah perhitungan *supercell* secara tidak langsung memiliki pola jangka panjang. Pola yang diulang sama seperti *supercell* yang diulang. Dengan kondisi batas periodik, tidak dapat memodelkan sebuah susunan adsorbat secara tidak teratur. Adsorbat pada permukaan kristal di alam sering menunjukkan pola jangka panjang. Khususnya pada temperature rendah, sehingga memungkinkan untuk melakukan perhitungan sistem nyata dalam banyak kasus. (Sholl and Steckel 2009)

Ukuran *supercell* mengontrol jarak antara adsorbat satu dengan yang lain. Jika *supercell* kecil, menunjukkan sebuah permukaan dengan kerapatan tinggi (ataupun *coverage*) dari adsorbat. Jika *supercell* besar, menunjukkan sebuah permukaan dengan kerapatan rendah (ataupun *coverage*) dari adsorbat. Terdapat dua cara untuk menghitung nilai *surface coverage*. Pertama, jumlah atom pada permukaan konstan tetapi ukuran *supercell* tidak konstan. Kedua, ukuran *supercell* konstan tetapi jumlah atom pada permukaan berubah-ubah. Ketika ada satu adsorbat per atom permukaan, lapisan yang teradsorpsi sering dinyatakan memiliki *coverage* sebesar 1 monolayer (ML). Jika ada satu adsorbat per dua atom permukaan, Nilai *surface coverage* adalah sebesar 0.5 ML, dan seterusnya. Permukaan dengan *surface coverage* ditampilkan pada Gambar II.10.



Gambar II.10: Permukaan dengan *surface coverage* (a)0.25 ML (b)0.33 ML (c)0.50 ML. (Sholl and Steckel 2009)

II.3 *Density Functional Theory*

Energi total yang berasosiasi dengan fungsi gelombang total $(\psi(\vec{r}), E)$ merepresentasikan keadaan kuantum. Korespondensi satu-satu antara $\psi(\vec{r})$ dan E membuat

$$\psi(\vec{r}) \longleftrightarrow E : E \rightarrow E[\psi]. \quad (\text{II.13})$$

Tanda kurung siku "[]" menunjukkan bahwa E adalah functional dari $\psi(\vec{r})$. Semua observable sistem dihitung berdasarkan $\psi(\vec{r})$. Karena semua observable adalah fungsi dari $\psi(\vec{r})$, fungsi gelombang menjadi besaran utama dalam mekanika kuantum.

DFT adalah fungsi densitas elektron, $n(\vec{r})$, menjadi besaran utama. Fungsi densitas elektron menggantikan fungsi gelombang. Objek utama DFT adalah

elektron dan definisi fungsi densitas elektron adalah

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \left(\psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \right) \quad (\text{II.14})$$

dengan indeks i merujuk pada orbital ke- i (bisa AO atau MO) dan faktor 2 karena elektron memiliki dua keadaan spin kuantum, spin-up dan spin-down.

Alasan utama penggunaan $n(\vec{r})$ alih-alih $\psi(\vec{r})$ adalah penyederhanaan kalkulasi. Untuk sistem satu elektron seperti atom hidrogen, fungsi $\psi(\vec{r})$ hanya bergantung pada vektor posisi satu elektron – dengan kata lain ψ hanyalah fungsi dengan tiga koordinat. Jika sistem memiliki dua elektron seperti ada atom helium atau molekul H_2 , fungsi gelombang sistem menjadi

$$\psi \rightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

dengan indeks 1 dan 2 merujuk pada elektron pertama dan kedua. Fungsi $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ membutuhkan enam koordinat dan ini menyulitkan kalkulasi. Jika sistem memiliki N elektron, fungsi $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ adalah fungsi dengan $3N$ koordinat dan ini semakin menyulitkan kalkulasi. Sementara, $n(\vec{r})$ adalah selalu fungsi tiga koordinat, berapapun elektron yang terlibat dalam sistem.

Seperti halnya $\psi(\vec{r})$, $n(\vec{r})$ pun harus berkorespondensi satu-satu dengan $E[n]$. Korespondensi satu-satu $\psi(\vec{r})$ dan $E[\psi]$ diberikan oleh

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \psi = E\psi. \quad (\text{II.15})$$

Sedangkan Korespondensi satu-satu $n(\vec{r})$ dan $E(n)$ diberikan oleh teorema pertama Hohenberg-Kohn: (Sholl and Steckel 2009)

Energi keadaan dasar dari persamaan Schrödinger adalah sebuah fungsional densitas elektron yang unik.

Mengikuti Persamaan (II.8), teorema ini dapat ditulis sebagai

$$(\psi_{\text{gs}}, E_{\text{gs}}) \longleftrightarrow (n_{\text{gs}}, E_{\text{gs}}) : E_{\text{gs}}[\psi] \rightarrow E_{\text{gs}}[n]. \quad (\text{II.16})$$

Semua informasi observable yang disimpan $\psi(\vec{r})$ sekarang juga disimpan oleh $n(\vec{r})$. Secara praktis, semua observable lebih mudah dihitung karena $n(\vec{r})$ hanya fungsi tiga koordinat.

Nilai $E[n]$, sesuai dengan teorema pertama Hohenberg-Kohn, hanya benar untuk sistem yang berada pada keadaan dasar. Ini disebabkan karena korespondensi satu-satu ini hanya berlaku untuk keadaan dasar. Perhitungan $E[n]$ diberikan oleh teorema kedua Hohenberg-Kohn: Sholl and Steckel 2009 Densitas elektron yang meminimalkan nilai energi total adalah densitas elektron yang berkorespondensi dengan solusi utuh persamaan Schrödinger.

Teorema Pertama Persamaan densitas N elektron secara umum adalah

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \psi^*(\vec{r}_i; \{R\}) \psi(\vec{r}_i; \{R\}) \quad (\text{II.17})$$

dimana $\psi(\vec{r}_i; \{R\})$ adalah fungsi gelombang elektron ke- i yang nilainya ditentukan oleh jarak posisi antar inti $\{R\}$. Densitas elektron $\rho(\vec{r})$ dan fungsi gelombang $\psi(\vec{r})$ sistem pada keadaan dasar memiliki korespondensi satu-satu.

$$\psi_0(\vec{r}) \longleftrightarrow \rho_0(\vec{r}). \quad (\text{II.18})$$

Korespondensi satu-satu ini menghasilkan fungsi gelombang sistem N -elektron pada keadaan dasar hanya memiliki satu fungsi densitas elektron. Sehingga fungsi gelombang ψ dapat diganti dengan fungsi densitas elektron ρ . Dan semua besaran fisis yang sebelumnya bergantung pada ψ sekarang bergantung pada ρ .

$$E[\psi] \rightarrow E[\rho] = T_e[\rho] + V_e[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (\text{II.19})$$

Tanda “[...]” menunjukkan fungsional, yaitu fungsi dari fungsi: $E[\psi]$ adalah energi sebagai fungsional dari densitas elektron.

Teorema Kedua ρ adalah ρ_0 harus bernilai minimum. Salah satu cara untuk mendapatkan nilai minimum dari sebuah fungsi adalah menggunakan prinsip variasional. Menurut prinsip variasional, ρ yang memberikan kondisi

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (\text{II.20})$$

adalah ρ untuk keadaan dasar, ρ_0 .

Teorema kedua ini memiliki dua implikasi, yaitu sebagai berikut.

1. Energi total E hasil kalkulasi DFT adalah energi total yang berasal dari elektron (energi elektronik).
2. Jika bentuk pasti $E[n]$ diketahui, fungsi $n(\vec{r})$ yang akan memberikan nilai $E[n]$ minimal adalah $n(\vec{r})$ untuk keadaan dasar. Secara praktis, teorema kedua ini dapat diaplikasikan dengan prinsip variational,

$$\frac{\partial E[n]}{\partial n_0(\vec{r})} = E_{\text{gs}}$$

dengan $n_0(\vec{r})$ adalah densitas elektron pada keadaan dasar.

Akurasi nilai $E[n]$ ditentukan oleh bentuk matematis fungsional $E[n]$. Secara prinsip, fungsional $E[n]$ dapat ditulis sebagai

$$E[n] = E_0[n] + E_{\text{XC}}[n] \quad (\text{II.21})$$

dengan suku pertama dan kedua sebelah kanan persamaan, berturut-turut, adalah fungsional $E[n]$ yang bentuk analitiknya sudah diketahui pasti dan yang belum diketahui pasti.

Bentuk matematis yang sudah pasti untuk fungsional $E_0[n]$ diberikan oleh

fungsiional energi untuk kasus satu-elektron,¹ yaitu

$$E_0[n] = T[n] + J[n] + V[n] \quad (\text{II.22})$$

dengan $T[n]$ adalah energi kinetik elektron, $J[n]$ adalah energi potensial dari interaksi coulombik elektron-elektron, dan $V[n]$ adalah energi potensial dari interaksi elektron-nuklir dan nuklir-nuklir. Fungsiional $V[n]$ ini bergantung *hanya* pada koordinat nuklir penyusun sistem tersebut.

Bentuk matematis yang belum pasti $E_{XC}[n]$ inilah yang disebut sebagai Exchange-Correlaton functional (XC functional). $E_{XC}[n]$ ini bertugas untuk mengoreksi $E_0[n]$ yang hanya mempertimbangkan sistem satu-elektron, sementara sistem sesungguhnya adalah banyak-elektron. Energi yang berasal interaksi-interaksi yang tidak terjadi pada sistem satu-elektron direpresentasikan oleh XC ini.

II.4 Program Quantum Espresso

Fenomena dalam studi ini diproses menggunakan program yang telah terimplementasi metode DFT. Quantum Espresso adalah program (*software*) yang secara khusus menghitung sistem-sistem periodik.

II.4.1 Algoritma DFT di dalam QE

Penyelesaian persamaan Schrödinger menggunakan DFT dapat dilakukan secara numerik. Hamiltonian yang rumit dapat diringkas menjadi

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{en}[\rho] + \hat{V}_{nn}[\rho] + \hat{V}_{XC}[\rho] \right) \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.23})$$

atau disebut juga persamaan Kohn-Sham.

¹Alasannya adalah karena persamaan Schrödinger hanya dapat diselesaikan secara analitik untuk kasus satu-elektron seperti pada atom hidrogen. Untuk kasus banyak-elektron, sejumlah pendekatan matematis harus dipakai untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger.

Operator Laplacian mendeskripsikan operator energi kinetik antar elektron dengan nilai ekspektasi adalah E^e pada.

Operator \hat{V}_{en} , \hat{V}_{nn} , dan \hat{V}_{XC} berturut-turut mendeskripsikan operator energi tarik-menarik elektrondengan inti, operator tolak-menolak antar inti, dan operator exchange-correlation. Nilai ekspektasi masing-masing, adalah E^{en} , E^{nn} , dan E^{XC} .

Solusi dari Persamaan (II.23) adalah fungsi gelombang ψ_i dengan energi E_i . Total kuadrat ψ_i adalah kerapatan elektron, sama seperti Persamaan (II.17). Algoritma DFT dapat diringkas sebagai berikut,

1. Tentukan kerapatan elektron awal, ρ .
2. Gunakan ρ untuk mendeskripsikan operator V_{en} , V_{nn} , dan V_{XC} pada Persamaan (II.23) dan mendapatkan fungsi gelombang ψ_i .
3. Gunakan ψ_i untuk mendeskripsikan ρ' dengan Persamaan (II.17).
4. Jika $\rho' = \rho$, maka $\rho = \rho_0$ yang merupakan kerapatan elektron untuk keadaan dasar.
5. Jika $\rho' \neq \rho$, maka ulangi langkah 2 dengan menggunakan ρ' sebagai kerapatan elektron awal. Perulangan dilakukan sampai $\rho' = \rho$.

II.4.2 Input pada QE

Masukan untuk Quantum Espresso terdiri atas dua bagian penting seperti pada Gambar II.11

1. Bagian Control : Keyword `relax` menandakan bahwa kalkulasi dilakukan untuk mencapai keadaan sistem yang teroptimisasi. Selanjutnya, keyword `from_scratch` menandakan bahwa kalkulasi dimulai dengan cara normal. Keyword `100` adalah banyaknya langkah maksimal untuk mencapai struktur teroptimisasi pada kalkulasi. Keyword `tmp` adalah lokasi sementara untuk menyimpan output kalkulasi. Keyword `home-Latihan_QE-Delly-pseudo` adalah lokasi pseudopotensial tersimpan pada komputer. Perintah `dipfield` adalah sebagai koreksi akibat adanya momen dipol. Perintah `wf_collect` dan `disk_io` berturut-

turut adalah perintah untuk menyimpan semua fungsi gelombang hasil kalkulasi pada outdir dan penyimpanan dilakukan saat akhir proses kalkulasi.

2. Spesifikasi sistem : Bagian ini mendeskripsikan sistem yang akan dikalkulasi. Keyword `ibrav` menunjukkan indeks Bravais-Lattice. `nat` dan `ntyp` berturut-turut adalah total atom yang terlibat dan jenis atom yang terlibat dalam kalkulasi. Kemudian dilanjutkan dengan koordinat tiap atom pada sistem tersebut dalam koordinat kartesian. Kolom A adalah nama atom. Kolom B, C, dan D menunjukkan koordinat pada masing-masing sumbu x, y, dan z. Kolom E menunjukkan atom-atom yang koordinatnya tidak berubah saat optimisasi (*fixed*).

II.4.3 Output pada QE

Hasil kalkulasi yang dilakukan Quantum Espresso menampilkan energi total dari sistem disertai dengan deskripsi untuk mendapatkan energi total. Keluaran Quantum Espresso ditampilkan oleh Gambar II.12.

```

&CONTROL [Baris 1]
calculation = 'relax' [Baris 2]
restart_mode = 'from_scratch' [Baris 3]
verbosity = 'high' [Baris 4]
outdir = './tmp' [Baris 5]
pseudo_dir = './pseudo' [Baris 6]
/

&SYSTEM [Baris 9]
ibrav = 0 [Baris 10]
nat = 48 [Baris 11]
ntyp = 1 [Baris 12]
ecutwfc = 29.40 [Baris 13]
occupations = 'smearing' [Baris 14]
smearing = 'mv' [Baris 15]
degauss = 0.01 [Baris 16]
vdw_corr='dft-d' [Baris 17]
/

&ELECTRONS [Baris 20]
mixing_mode = 'local-TF' [Baris 21]
mixing_beta = 0.2 [Baris 22]
electron_maxstep = 200 [Baris 23]
conv_thr = 1.D-6 [Baris 24]
diagonalization = 'david' [Baris 25]
/

&IONS [Baris 28]
ion_dynamics = 'bfgs' [Baris 29]
/
ATOMIC_SPECIES [Baris 32]
Pt 195.084 Pt.pbe-n-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF [Baris 33]
ATOMIC_POSITIONS {angstrom} [Baris 34]
Pt 1.38592929 0.80016665 0.00000000 0 0 0
Pt 4.15778787 0.80016665 0.00000000 0 0 0
.
Pt 9.70150504 8.80183314 2.26321306 0 0 0
Pt 12.47336362 8.80183314 2.26321306 0 0 0
Pt 0.00000000 -0.00000000 4.52642611
Pt 2.77185858 -0.00000000 4.52642611
.
Pt 9.70150504 7.20149984 4.52642611
Pt 12.47336362 7.20149984 4.52642611

K_POINTS automatic [Baris 84]
3 3 1 0 0 0 [Baris 85]

CELL_PARAMETERS {angstrom} [Baris 87]
11.0874343290050650 0.0000000000000000 0.0000000000000000
5.5437171645025325 9.6019997917100568 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 34.5264261104466641

```

Gambar II.11: Input file Quantum Espresso

```
! total energy = -4484.18818461 Ry
  Harris-Foulkes estimate = -4484.18817599 Ry
  estimated scf accuracy < 0.00000091 Ry

The total energy is the sum of the following terms:

one-electron contribution = -14048.43393262 Ry
hartree contribution = 6978.52989247 Ry
xc contribution = -473.44797132 Ry
ewald contribution = 3059.31794555 Ry
Dispersion Correction = -0.15101164 Ry
smearing contrib. (-TS) = -0.00310705 Ry

total magnetization = 54.04 Bohr mag/cell
absolute magnetization = 58.31 Bohr mag/cell

convergence has been achieved in 64 iterations
```

Gambar II.12: Output file Quantum Espresso