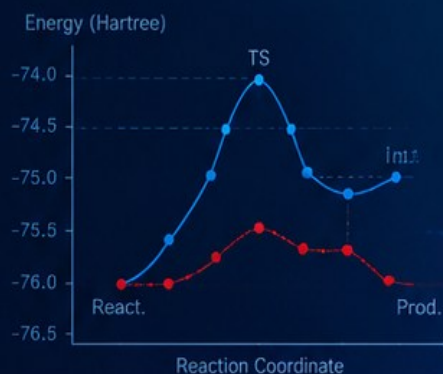


KIMIA KOMPUTASI

- PANDUAN GAUSSIAN



```
%chk=example.chk
#p opt freq b3lyp/6-31G(d) geom=connectivity
*****
```

Title Card Required

```
0 1
C 0.000000 0.000000 0.000000
C 1.400000 0.000000 0.000000
O 2.000000 1.200000 0.000000
N -1.200000 0.000000 0.000000
H 0.000000 0.000000 1.000000
H 1.400000 -1.000000 0.000000
H -1.200000 1.000000 0.000000
H -1.200000 -1.000000 0.000000
```

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

KASMUI

DAFTAR ISI

		Halaman
Bagian A	Panduan Penggunaan Software Gaussian	
	OVERVIEW GAUSSIAN 03	63
	Penghitungan Single point dan Visualisasi	63
Bagian B	MENYUSUN FILE INPUT	66
	Menyusun file input menggunakan GaussView	66
	Menyusun file input menggunakan Gaussian 03W atau editor text	73
	Menyusun file input menggunakan program komputasi lain	93
	Eksekusi Job Gaussian dari GaussView atau Gaussian 03W	104
Bagian C	KONSEP DAN TEKNIK PENTING	114
Bab 1	Penghitungan Energi Single Point (SP)	114
Bab 2	Optimasi Geometri	129
Bab 3	Penghitungan Frekuensi	144
Bagian D	KIMIA MODEL	166
	Prosedur Umum Memprediksi Energi Total	166
	Rekomendasi untuk Memilih Model Riset	167
Bab 4	Pengaruh Basis Set	169

BAGIAN A: OVERVIEW GAUSSIAN 03

Penghitungan Single point dan Visualisasi

Gaussian03W adalah program kimia komputasi yang dapat menghitung energi, berbagai sifat molekuler, optimasi geometri molekuler dan memprediksi sifat spektroskopis suatu sistem (misalnya UV-Vis, NMR, IR, EPR, Mossbauer, CD dan lain-lain). Menggunakan kombinasi berbagai metode komputasi, termasuk Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), juga post-HF, Semi-empirik dan pendekatan Mekanika Molekuler.

Secara lengkap dideskripsikan kemampuan teknis sistem *Gaussian 03* sebagai berikut:

Algoritma Fundamental

- Hitungan integral satu dan dua elektron untuk suatu fungsi gaussian. Fungsi basis dapat berupa gaussian cartesian atau fungsi momentum angular murni, dan berbagai basis set tersimpan dalam program dan dapat diambil dengan namanya. Integral dapat disimpan dalam memori, disimpan di luar, atau dihitung lagi jika dibutuhkan.
- Transformasi integral orbital atom menjadi orbital molekuler dengan dasar "in-core" artinya (menyimpan integral AO dalam memori), "direct" berarti (tidak integral tersimpan), "semi-direct" berarti (menggunakan integral yang tersimpan dalam penyimpanan disk), atau "conventional" berarti (dengan semua integral AO dalam disket).
- Menggunakan pencocokan densitas untuk mempercepat bagian Coulomb dari hitungan DFT murni.
- Menggunakan quadratur Numerik untuk menghitung energi dan turunannya dengan DFT XC Numerical quadrature untuk menghitung DFT XC.

Energi

- Hitungan Molecular mechanics menggunakan medan gaya AMBER, DREIDING dan UFF.
- Hitungan Semi-empirical menggunakan CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, dan PM3 model Hamiltonians.
- Hitungan Self-consistent field menggunakan fungsi gelombang closed-shell (RHF), unrestricted open-shell (UHF), dan restricted open-shell (ROHF) Hartree-Fock.
- Hitungan Correlation energy menggunakan teori Perturbasi Møller-Plesset dari tingkat 2 sampai 5. Hitungan MP2 menggunakan metode direct dan semi-direct
- Hitungan Correlation energy menggunakan configuration interaction (CI), semua double excitations (CID) atau semua single dan double excitations (CISD).
- Hitungan Coupled cluster theory dengan double substitutions (CCD), coupled cluster theory dengan single dan double substitutions (CCSD), Quadratic Configuration Interaction menggunakan single dan double substitutions (QCISD), dan Brueckner Doubles Theory (BD). Kontribusi tripel non-iteratif juga dihitung (seperti quadruples untuk QCISD dan BD).
- Hitungan Density functional theory, termasuk yang umum, metode hibrid yang dapat dikonfigurasi dari Hartree-Fock dan DFT.
- Metode energi akurasi tinggi otomatis, teori G1, G2, G2(MP2), G3, G3(MP2), dan varian lain; metode Complete Basis Set (CBS): CBS-4, CBS-q, CBS-Q, CBS-Q//B3, dan CBS-QCI/APNO, seperti ekstrapolasi CBS; metode W1 Martin (dengan sedikit modifikasi).

- General MCSCF, termasuk complete active space SCF (CASSCF), dan membolehkan tambahan didalamnya untuk korelasi MP2. Perbaikan algoritma sampai 14 orbital aktif dalam *Gaussian 03*. Variasi RASSCF juga didukung.
- Metode SCF The Generalized Valence Bond-Perfect Pairing (GVB-PP).
- Testing fungsi gelombang SCF untuk stabilitas di bawah batasan tertentu, untuk metode Hartree-Fock dan DFT.
- Energi Excited state menggunakan metode single-excitation Configuration Interaction (CI-Singles), metode time-dependent untuk HF dan DFT, metode ZINDO untuk semi-empirical, dan method Nakatsuji dkk untuk Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction (SAC-CI)

Optimasi Gradien dan Geometri

- Komputasi analitik untuk gradien koordinat inti dari RHF, UHF, ROHF, GVB-PP, CASSCF, MP2, MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, Density Functional, dan energi CIS excited state.
- Optimasi geometri otomatis untuk minima atau saddle points, menggunakan koordinat internal atau cartesian atau campuran koordinat. Optimasi dikerjakan secara standar dengan menggunakan koordinat internal, mengabaikan input sistem koordinat yang digunakan.
- Pencarian keadaan transisi otomatis menggunakan metode quasi Newton synchronous transit-guided
- Jalan reaksi yang mengikuti menggunakan koordinat reaksi intrinsik (IRC).
- Penghitungan dua atau 3 lapis ONIOM untuk energi dan optimasi geometri.
- Optimasi simultan suatu keadaan transisi dan suatu jalan reaksi.
- Optimasi interseksi konikal (bentuk kerucut) menggunakan state-averaged CASSCF.
- Penghitungan IRCMax yang menemukan titik energi maksimal untuk suatu struktur transisi sepanjang suatu jalan reaksi.
- Penghitungan lintasan klasik yang mana persamaan gerakan klasik diintegrasikan menggunakan turunan kedua analitik berikut:
 - Dinamika molekuler Born Oppenheimer (BOMD). Dapat dilakukan menggunakan suatu metode dimana gradien analitik tersedia dan secara bebas menggunakan informasi Hessian.
 - Propagasi derajat kebebasan elektronik menggunakan model dinamika molekuler Propagasi Densitas Matriks Berpusat Atom. Metode ini memiliki kemiripan dan perbedaan dengan pendekatan Car-Parrinello. Secara detail lihat pada bagian diskusi tentang ADMP. Dapat dilakukan menggunakan metode AM1, HF, dan DFT.

Frekuensi dan turunan kedua

- Komputasi analitik untuk konstanta gaya (turunan kedua koordinat inti), keterkutuban, hiperpolarizabilitas, dan turunan dipol secara analitik menggunakan metode RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2, dan CASSCF, dan keadaan tereksitasi menggunakan CIS.
- Diferensiasi numerik untuk energi atau gradien untuk menghasilkan konstanta gaya, keterkutuban dan turunan dipol untuk metode MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, dan QCISD.
- Analisis vibrasi harmonik dan analisis termokimia menggunakan sebarang isotop, temperatur dan tekanan.
- Analisis mode normal dalam koordinat internal.
- Penentuan intensitas IR dan Raman untuk transisi vibrasi. Tersedia intensitas Raman Pre-resonance.

- Penggabungan rotasi-vibrasi harmonik.
- Penggabungan rotasi-vibrasi dan vibrasi Anharmonic. Vibrasi Anharmonic tersedia untuk metode dimana turunan kedua analitik tersedia.

Sifat-Sifat Molekuler

- Evaluasi berbagai sifat satu-elektron menggunakan metode SCF, DFT, MP2, CI, CCD dan QCISD, termasuk analisis populasi Mulliken, multipole moments, analisis populasi natural, potensial elektrostatik dan muatan turunan potensial elektrostatik menggunakan skema Merz-Kollman-Singh, CHelp, atau ChelpG.
- Polarisabilitas dan hiperpolarisabilitas statik dan tergantung frekuensi untuk metode HF dan DFT.
- Tensor shielding NMR dan kerentanan molekuler menggunakan metode SCF, DFT dan MP2. Kerentanan dapat dihitung menggunakan GIAOs. Konstanta Spin-spin coupling dapat dihitung pada level Hartree-Fock dan DFT.
- Intensitas Vibrational circular dichroism (VCD).
- Metode propagator untuk afinitas elektron dan potensial ionisasi.
- Memperkirakan spin orbit coupling antara dua keadaan spin dapat dihitung selama penghitungan CASSCF.
- Electronic circular dichroism.
- Rotasi Optik dan dispersi optical rotary via GIAOs.
- Hyperfine spectra: g tensors, nuclear electric quadrupole constants, rotational constants, quartic centrifugal distortion, electronic spin rotation, nuclear spin rotation, dipolar hyperfine, dan Fermi contact.

Model-model Pelarutan

Semua model ini menerapkan metodologi self-consistent reaction field (SCRF) untuk memodelkan sistem dalam larutan.

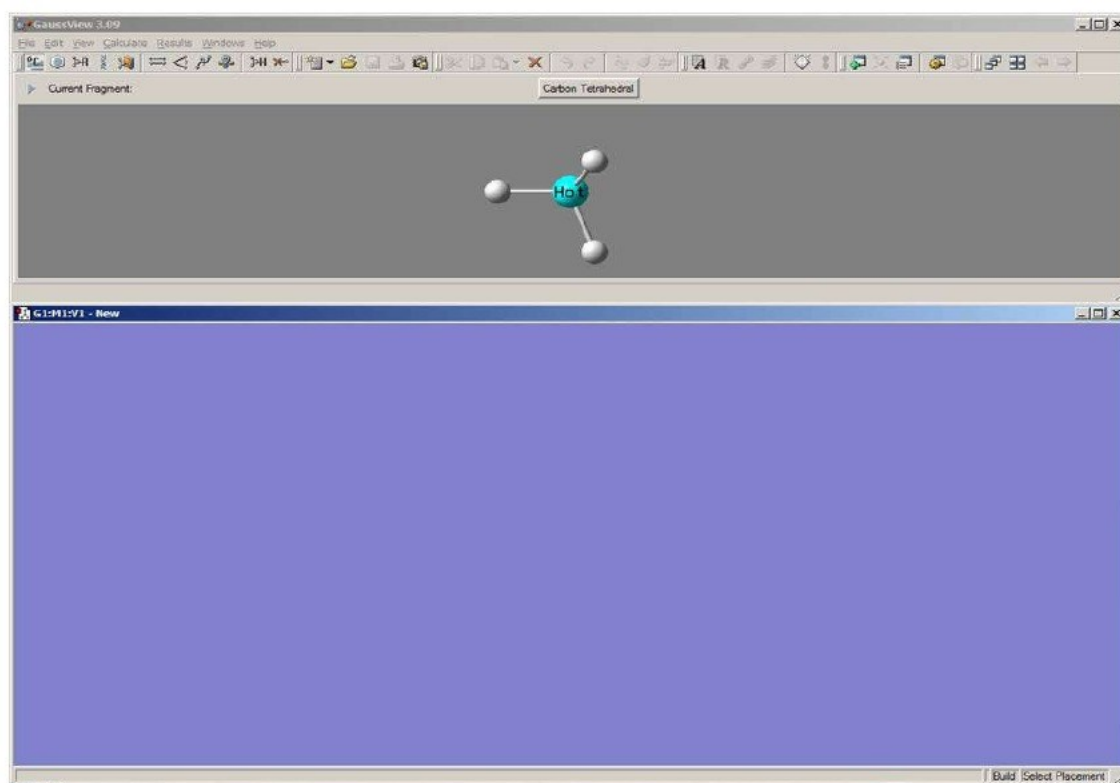
- Model Onsager (dipole dan sphere), termasuk turunan pertama dan kedua pada level HF dan DFT, dan energi single-point pada level MP2, MP3, MP4(SDQ), CI, CCD, dan QCISD.
- Model Polarized Continuum (overlapping spheres) (PCM) Tomasi dan koleganya untuk energi analitik MP3, MP4(SDQ), QCISD, CCD, CCSD, CID, dan ISD dan gradien dan frekuensi HF dan DFT.
 - Efek pelarut dapat dihitung untuk keadaan tereksitasi.
 - Berbagai sifat dapat dihitung dalam pelarut.
 - Model IPCM (static isodensity surface) untuk energi pada level HF dan DFT.
 - Model MSCF-PCM (self-consistent isodensity surface) untuk energi dan gradien analitik dan frekuensi numerik pada level HF dan DFT.

BAGIAN B: MENYUSUN FILE INPUT

Menyusun file input menggunakan GaussView

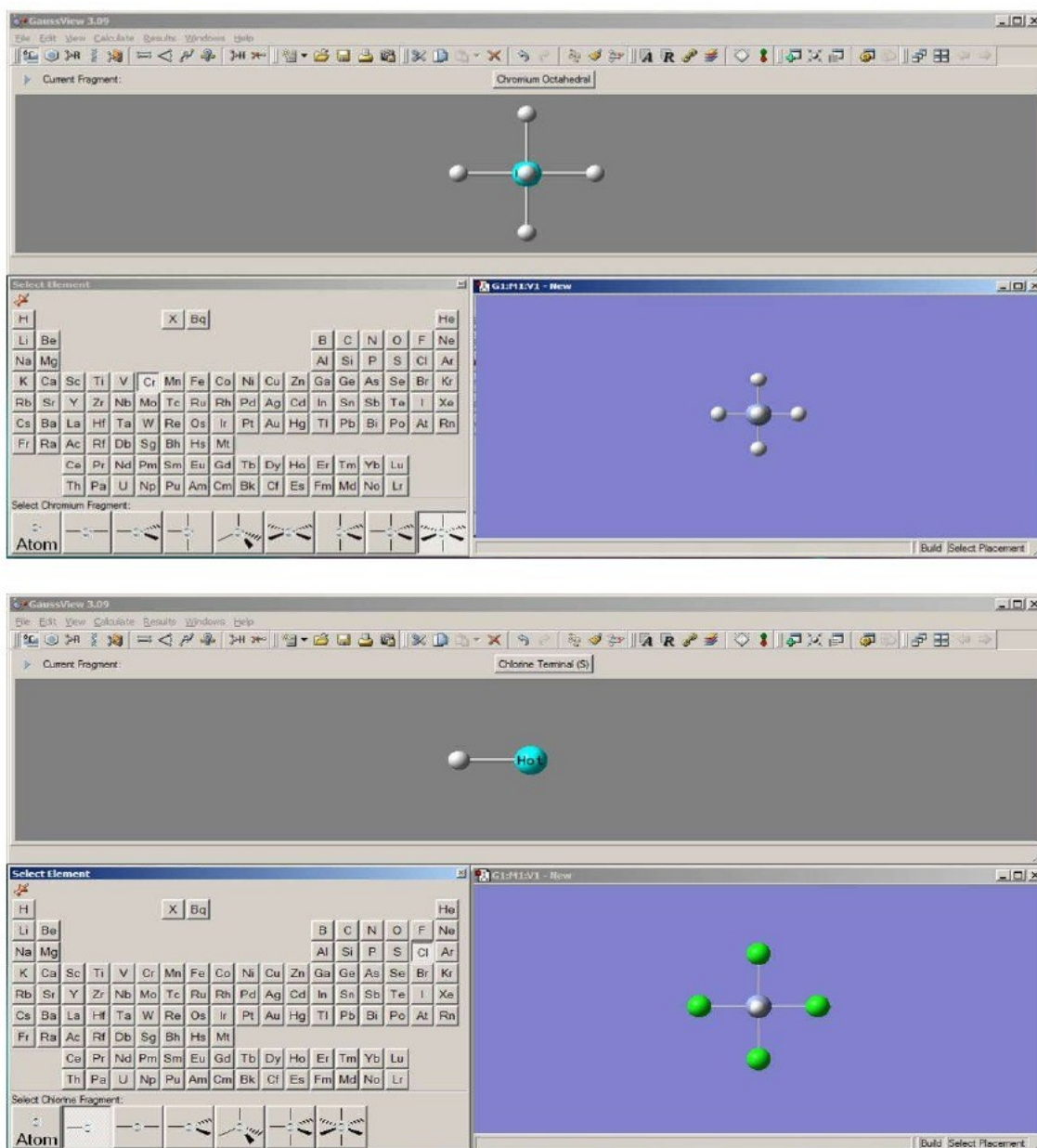
Dalam praktek ini pertama akan dilakukan hitungan Gaussian03W untuk suatu kompleks kecil logam transisi. Untuk ini dapat digunakan interface gambar yang dikembangkan yang disebut GaussView. Kita juga dapat menurunkan file koordinat awal menggunakan Hyperchem, ChemOffice, ChemSketch, Arguslab dan lain-lain dengan menyimpannya dalam format Brookhaven PDB, MDL, Sybyl Mol2 atau CIF.

Mulailah program GaussView dengan meng-kliknya pada ikon GaussView dari menu awal. Tampilan GaussView berikut akan muncul

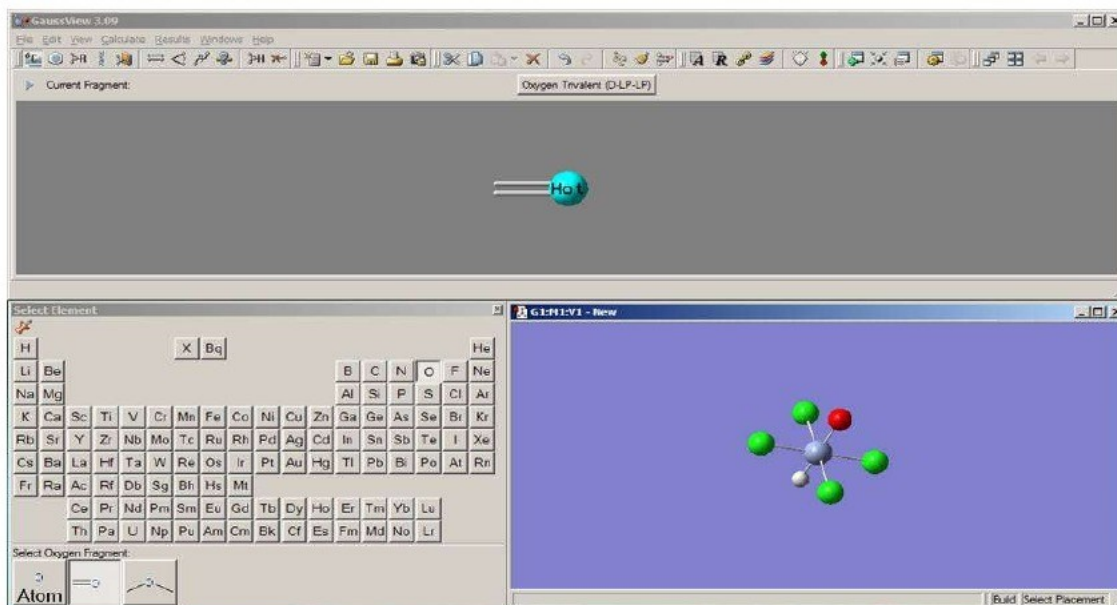


Kompleks Logam Transisi Diamagnetik, $[\text{CrOCl}_4]^{2-}$

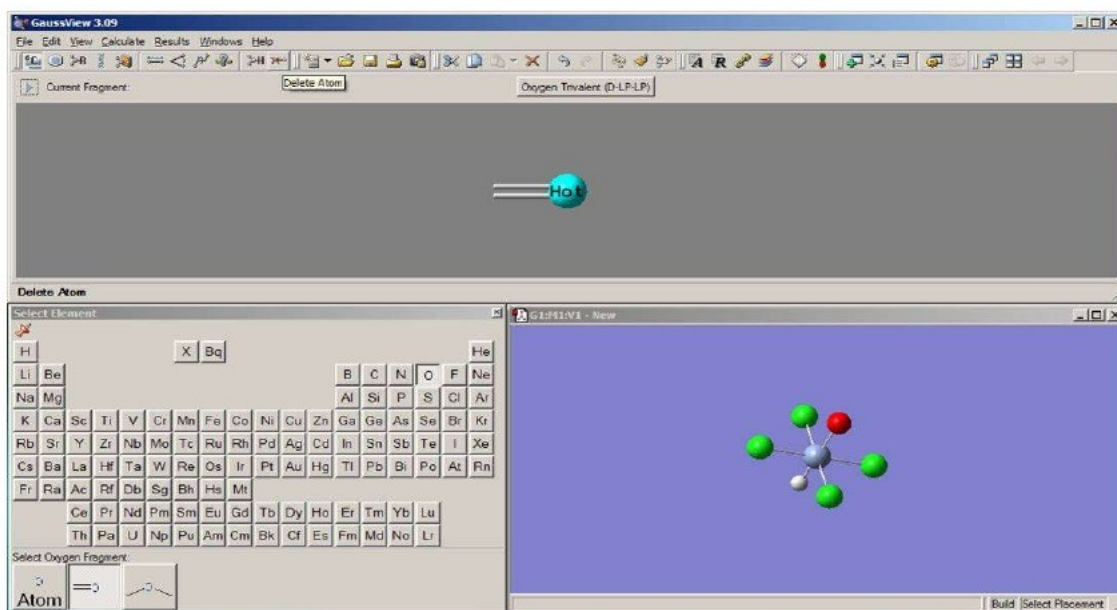
- 1) Klik pada button unsur pada toolbar yang terletak persis di atas gambar awal, bertuliskan [Carbon Tetrahedral], sehingga muncul Tabel Periodik
- 2) Klik pada simbol Chrom dalam Tabel Periodik sehingga akan muncul polihedron koordinasi lain yang tersedia untuk atom chrom dalam GaussView pada bagian bawah Tabel Periodik. Sayangnya belum ada cara langsung untuk memilih koordinasi piramidal tetragonal untuk logam dalam GaussView karena itu pilih dulu koordinasi oktahedral.
- 3) Klik pada jendela Molgroup (jendela biru kosong) dan polihedron koordinasi yang telah dipilih akan muncul di sana sepanjang atom hidrogen yang menempel:



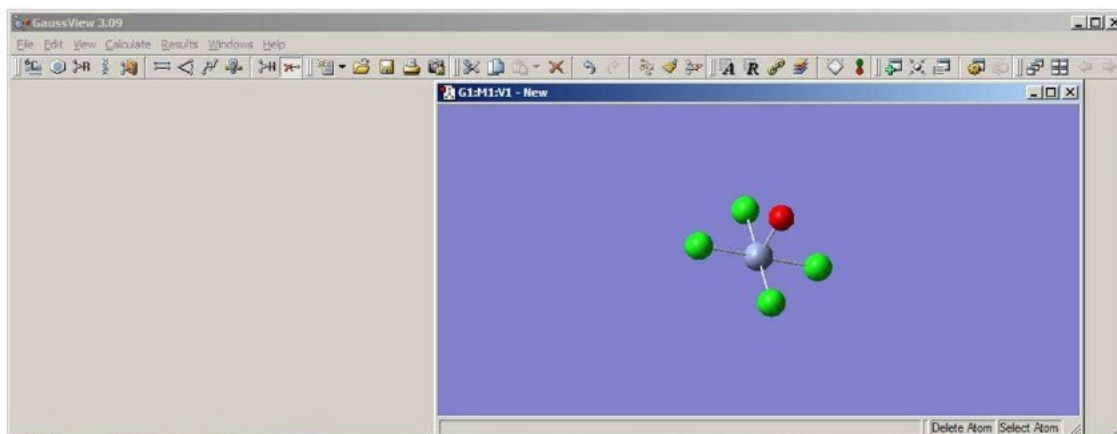
- 4) Tahap selanjutnya, tambahkan atom-atom Chlor equatorial ke pusat Chrom (jika jendela Periodik Tabel tidak tampak, klik lagi button fragmen unsur pada toolbar). Pilih Chlor dari Tabel Periodik. Dari pilihan yang mungkin pada bagian bawah tabel periodik, pilih atom Chlor dengan ikatan tunggal. Klik pada atom-atom hidrogen equatorial dalam jendela Molgroup, ubah menjadi atom-atom Chlor. Model sekarang mestinya tampak seperti gambar di bawah ini:



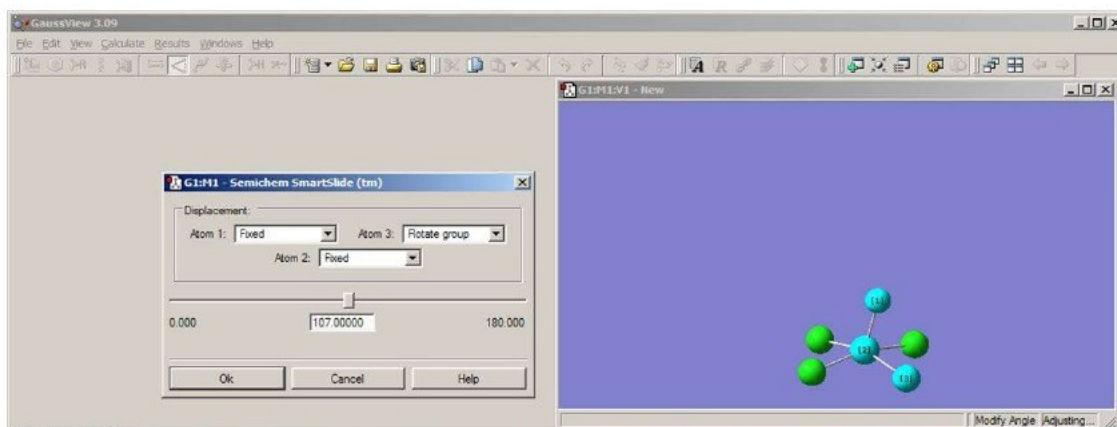
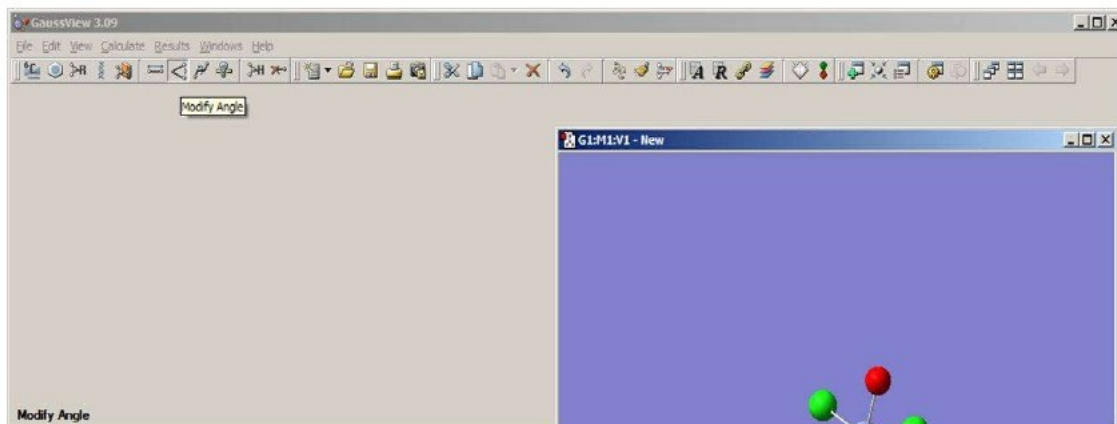
- 5) Sekarang tambahkan atom oksigen aksial ke pusat Chrom (jika jendela Periodik Tabel tidak tampak, klik lagi button fragmen unsur pada toolbar). Pilih oksigen dari tabel periodik. Dari pilihan yang ada di bagian bawah tabel periodik, pilih atom oksigen dengan ikatan ganda. Gunakan mouse untuk membuat rotasi gambar (klik mouse dan gerakkan ke kiri dan ke kanan), besarkan dan kecilkan (tekan “Ctrl”, klik mouse dan gerakkan ke atas dan ke bawah) molekulnya. Klik pada hidrogen aksial dalam jendela Molgroup dan ubah menjadi atom oksigen. Model tersebut seharusnya terlihat seperti pada gambar berikut:



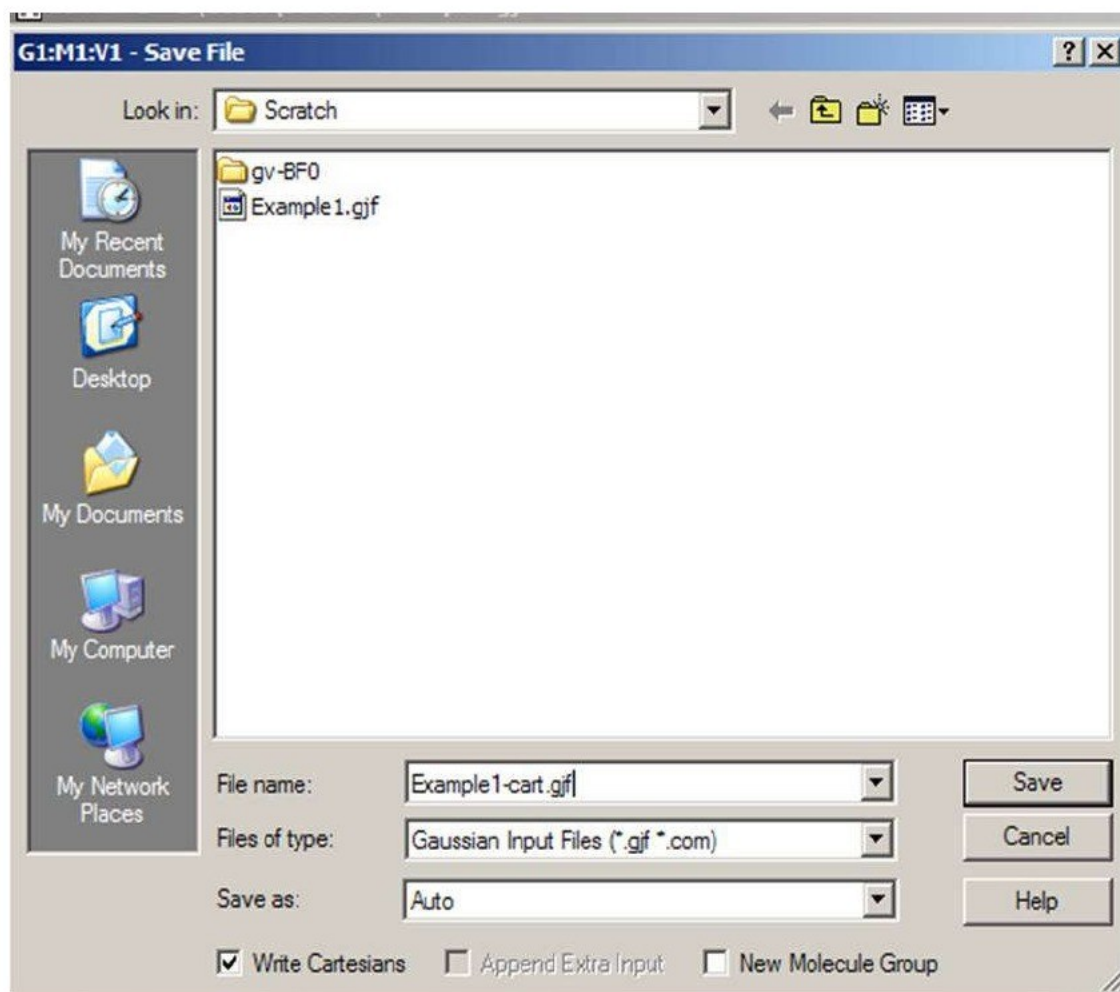
- 6) Akhirnya, kita perlu menghapus atom hidrogen aksial sisanya dalam model. Pilih fungsi menghapus atom dari menu toolbar seperti terlihat pada gambar kiri. Klik pada hidrogen aksial dari jendela Molgroup. Model seharusnya seperti gambar berikut:



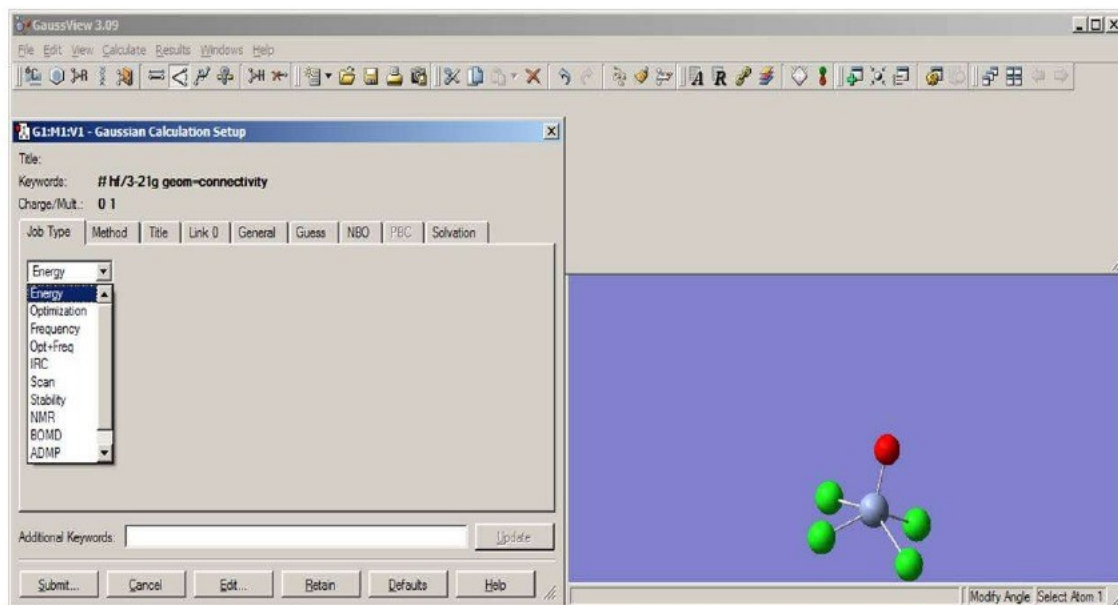
- 7) Dengan memutar molekul akan dapat dilihat dengan mudah bahwa sudut $\text{O}=\text{Cr}-\text{Cl}$ sama dengan 90° , berbeda dengan struktur sesungguhnya dimana sudutnya seharusnya mendekati 107° . Jadi tahap selanjutnya, kita harus mengubah sudut $\text{O}=\text{Cr}-\text{Cl}$.
- 8) Pilih fungsi mengubah sudut dari menu toolbar seperti yang terlihat pada gambar bawah kiri. Klik oksigen, chrom, dan atom chlor. Sebagai hasilnya jendela modifikasi sudut akan muncul seperti terlihat pada gambar bawah kanan. Untuk atom 1 (oksigen) dan atom 2 (chrom), pilih perintah "Fixed" dari menu pop-up dan perintah "Rotate group" untuk atom 3 (chlor) seperti yang terlihat pada gambar bawah. Dalam jendela harga sudut, ubah 90.000 menjadi 107.0000 dan klik OK button. Ulangi langkah ini untuk semua empat sudut $\text{O}=\text{Cr}-\text{Cl}$. Model akan tampak seperti pada gambar kanan bawah ini. Putarlah molekul untuk meyakinkan bahwa semua sudut sudah diubah.



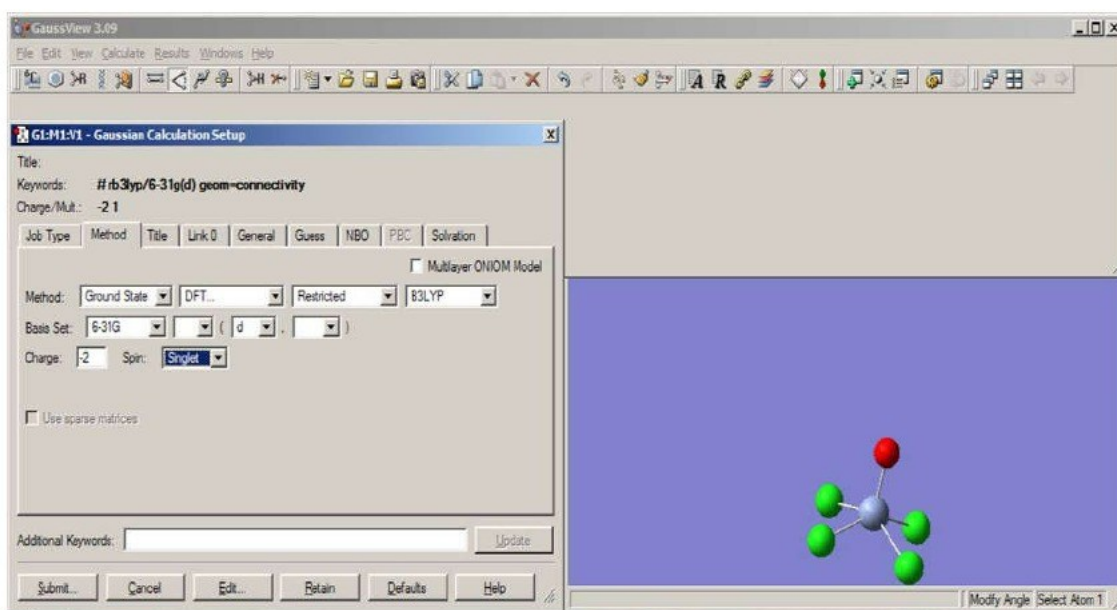
- 9) Pilih menu "File" dan simpan file input. Lakukan lagi dan cek kotak "Write Cartesians" untuk menyimpan koordinat cartesian dalam file terpisah. Kita akan melihat perbedaan dengan file input sebelumnya.



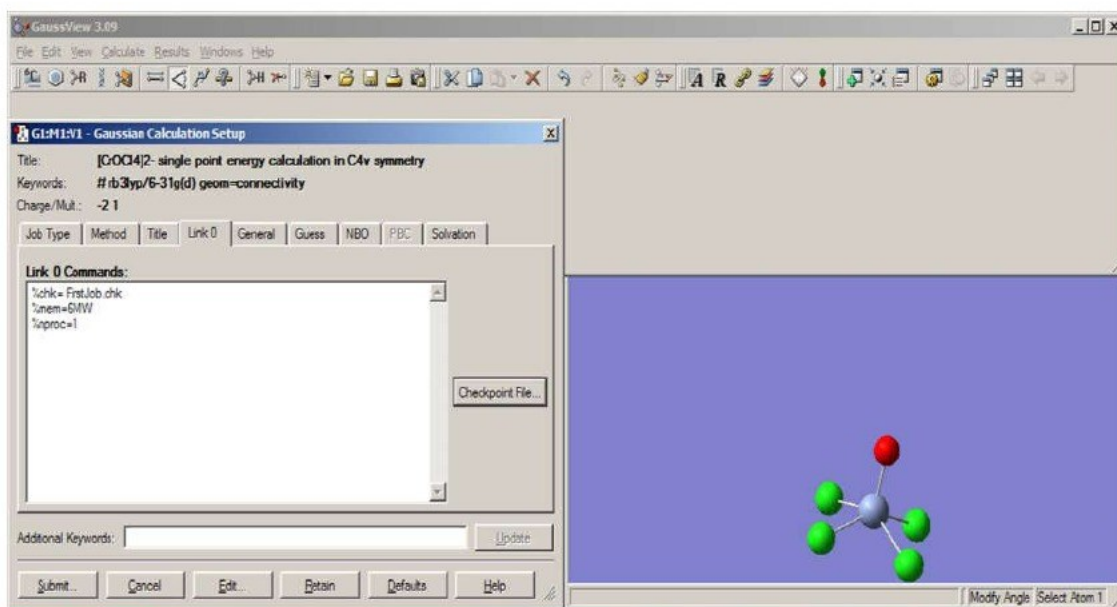
- 10) Sekarang kita hampir siap memulai penghitungan, kita perlu memberi perintah Gaussian03W, hitungan yang ingin dilakukan.
- 11) Untuk melakukan hal ini, pertama klik pada menu "Calculate" dan pilih perintah "Gaussian". Jendela Setup Penghitungan Gaussian akan muncul seperti pada gambar berikut. Dari menu pop-up dalam pilihan "Job type" pilih "Energy". Kemudian, ketik kata "pop=full" dan "test" dalam menu baris "Additional keywords". Gambarnya akan muncul seperti berikut.



- 12) Pilih harga berikut dari pilihan "Method": Method: "Ground State" "DFT" "Restricted", "B3LYP"; Basis Set: "6-31G" dan "d"; Charge "-2"; Spin "Singlet". Gambarnya akan muncul sebagai berikut:



- 13) Dalam "Title" ketik nama job atau perintah, misalnya "Kompleks Diamagnetik $[\text{CrOCl}_4]^{2-}$ ". Sekarang pindah ke "Link 0" dan beri nama file checkpoint dalam baris pertama, misalnya "FirstJob.chk". Kita akan mendapatkan informasi berikutnya pada perintah %mem dan %proc di bawahnya, ketika kita akan menyusun file input dari awal. Gambar akan muncul seperti berikut:

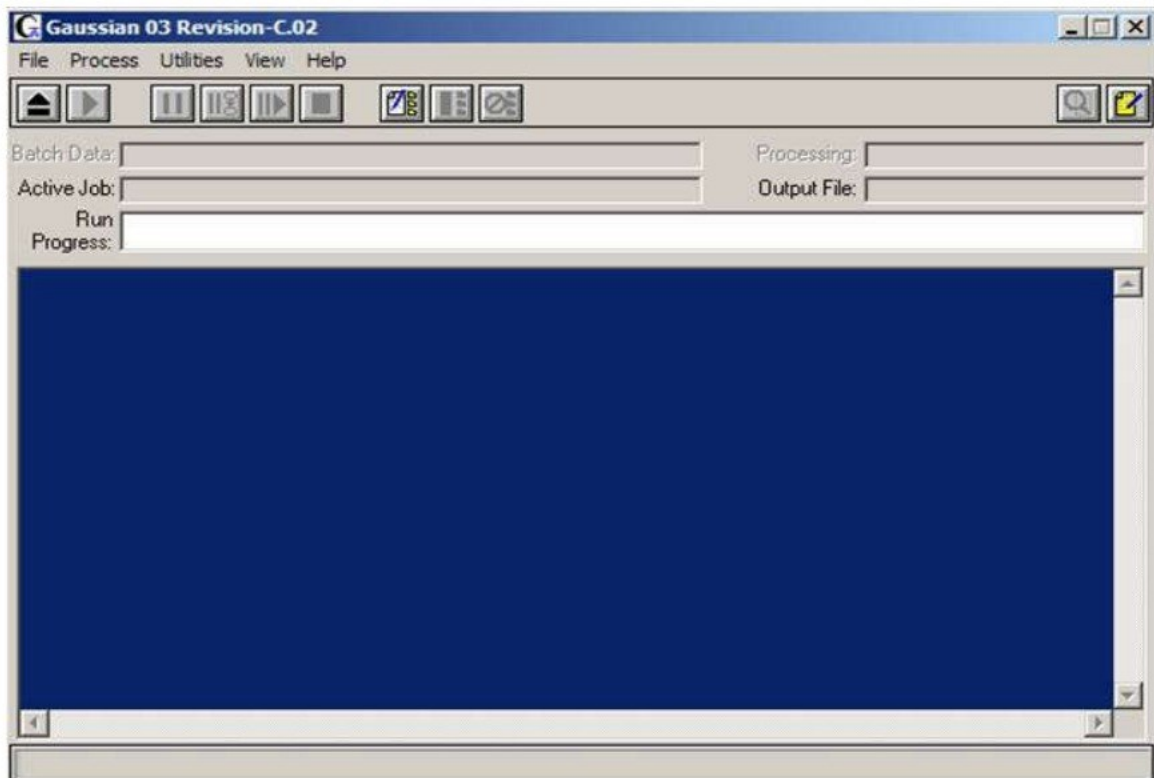


14) Akhirnya, cek kotak "Additional Print" dalam "General".

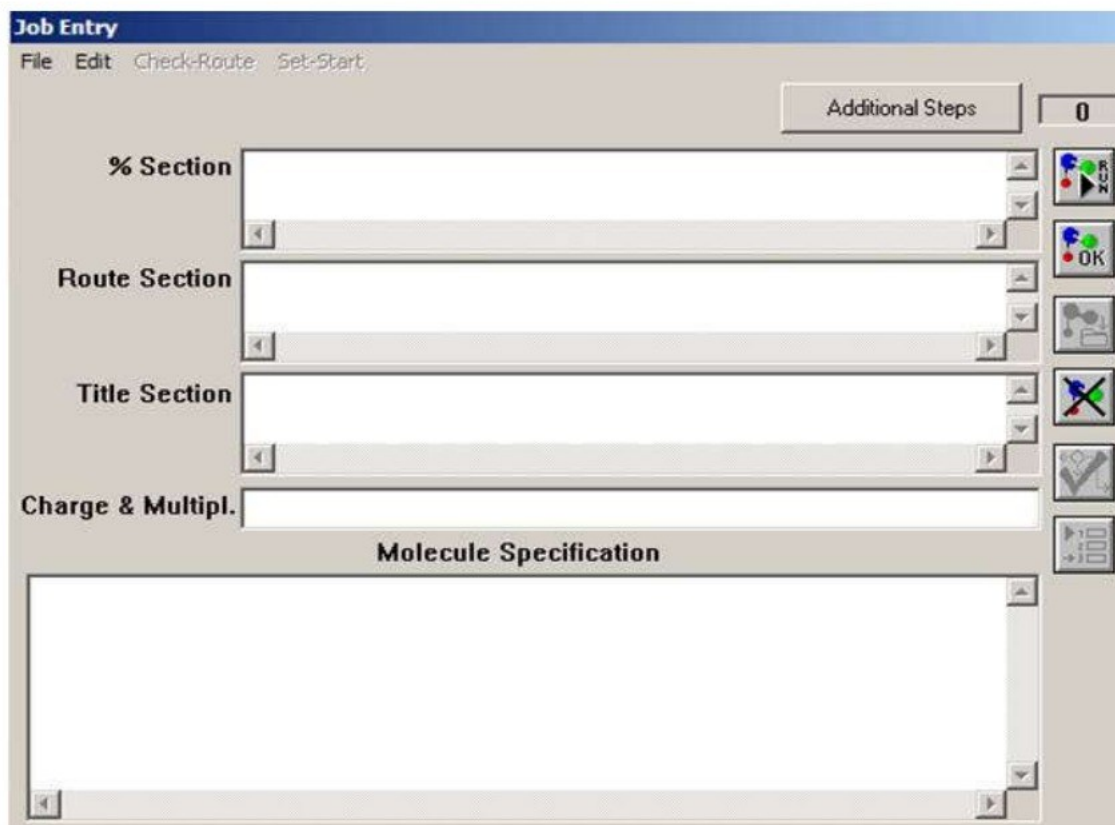
Melalui menu Calculate (Gaussian Calculation Setup) dalam program GaussView ini sebenarnya kita bisa mempelajari berbagai hal terkait dengan penyusunan file input Gaussian, terutama dalam menyusun Route Section, bagian yang mungkin sangat penting untuk menghasilkan data yang kita inginkan. Cobalah berbagai pilihan sehingga mendapatkan pemahaman yang benar sesuai format Gaussian.

Sekarang kita siap memulai penghitungan pertama, tetapi sebaiknya kita belajar dulu bagaimana menyusun file input dengan cara lain, tanpa menggunakan GaussView dan program-program lain.

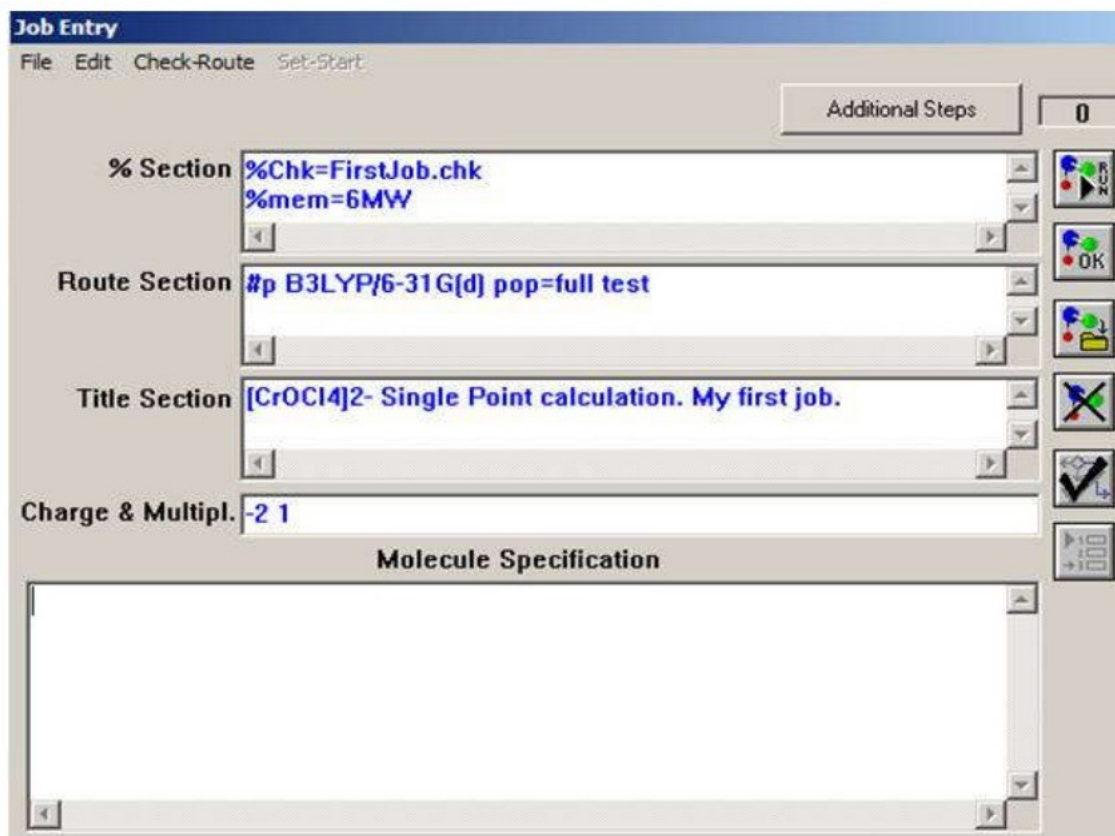
Menyusun file input menggunakan Gaussian 03W atau editor text



- 1) Pertama buka program Gaussian03W dari menu Windows. Perhatikan dengan seksama jendela menunya.
 - a) Di dalam menu baris pertama semua perintah bersifat jelas nyata dan sebaiknya dicoba meng-klik masing-masing tombol-tombol menu (File, Process, Utilities, View, dan Help) untuk melihat apa yang terdapat di dalamnya.
 - b) Baris kedua berisi ikon kontrol dan arti dari tombol-tombol itu adalah: "Open file", "Run current job", "Pause current job", "Pause current job after next link", "Resume calculations", dan "Stop current job".
 - c) Baris keempat ("Active Job" line) akan menandai nama file input dan alur tempat menyimpan nama file output.
 - d) Baris kelima ("Run Progress" line) akan menampilkan link yang sedang bekerja dari program Gaussian03W. Area yang lebar dari output Gaussian akan memudahkan kita memonitor status informasi output yang sedang berjalan.
 - e) Akhirnya, baris status yang terletak pada bagian bawah akan memberi informasi apa yang sedang dilakukan link Gaussian03W.



- 2) Sekarang buka menu "File" dan pilih perintah "New". Seperti tampak pada gambar akan muncul jendela Gaussian03W.
 - a) Bagian "%Section" menetapkan alur untuk beberapa file penting, jumlah memori yang akan digunakan dan perintah lain.
 - b) Bagian "Route Section" menetapkan model teoritis, basis set, tipe job, dan informasi tambahan yang akan dicetak dalam file output.
 - c) Bagian "Title Section" menguraikan job dengan ringkas
 - d) Bagian "Charge & Multipl." Mendefinisikan muatan dan multiplisitas molekul.
 - e) Akhirnya, Bagian "Molecular Specification" berisi informasi koordinat atomik dan lain-lain yang akan didiskusikan dalam bagian lain.



- 3) Sebelum memulai meletakkan informasi ke baris kosong harus diingat bahwa program Gaussian03W dapat membaca Input Single-line (valid untuk baris "%Section" dan "Charge & Multipl.") dan Input Multiple-line (valid untuk semua baris lain). Perintah Input Multiple-line harus dipisahkan dengan baris kosong. Dalam job pertama, kita tidak perlu kuatir, tetapi hal ini akan menjadi suatu yang penting manakala akan menyusun input file.
 - a) Isilah baris perintah %Section, analog dengan bagian "Link 0" pada menu GaussView. Setiap baris tunggal dalam bagian ini dimulai dengan tanda %. Untuk kebanyakan job, kita tidak akan menggunakan baris ini, tetapi sebaiknya dipahami untuk apa baris itu. Pertama, ketik perintah %Chk=FirstJob.chk (atau NamaFile.chk), yang akan mengatakan kepada Gaussian03W bahwa file checkpoint biner akan disimpan dalam direktori program Gaussian03W. File ini memiliki banyak informasi yang berguna. Perintah kedua, ketik %mem=6MW, yang menjelaskan kepada Gaussian03W ukuran memori maksimum yang dapat digunakan dalam penghitungan. Mungkin akan lebih baik menggunakan megabyte (Mb) dari pada megawords (MW) jadi tidak akan melebihi kapasitas memori fisik (RAM) yang tersedia. Untuk sekarang, kita dapat mengabaikan perintah %proc=1 sebab semua penghitungan akan dihubungkan dengan komputer satu prosesor. Tetapi harus diingat bahwa ada juga versi paralel program Gaussian dan dapat mempercepat penghitungan secara signifikan.
 - b) Baris "Route Section" menerangkan kepada Gaussian03W apa yang harus dilakukan, mungkin hal yang paling penting. Tidak seperti program Gaussian versi lama sekarang bagian ini "NOT case sensitive" (tidak sensitif) dan harus dimulai dengan tanda #. Huruf "p" setelah tanda # menandai bahwa diperlukan output tambahan dalam file output, tidak selalu penting, untuk sekarang dapat ditinggalkan. Perintah berikutnya memerintahkan Gaussian03W untuk melakukan penghitungan Density Functional Theory pada level B3LYP menggunakan basis set standar 6-31G(d) untuk semua atom. Perintah "Pop=full" menetapkan bahwa semua orbital molekul akan dicetak dalam file

output. Akhirnya perintah "test" menyuruh program Gaussian03W tidak membuat kopi file arsip pada penghitungan (dan dalam banyak kasus kita tidak memerlukannya).

Deskripsi "Route Card":

- tentukan (kata kunci) kata kunci dan pilihan (options)
- selalu dimulai dengan karakter #
- kata kunci dapat ditentukan dengan suatu cara
- pilihan dikumpulkan dalam kurung, ()
- kata kunci tidak boleh diulang
- panjang bagian route dapat mencapai 6 baris
- diakhiri dengan baris kosong

Syntax:

```
#[p] method/basis [keyword=(opt1,opt2)][keyword2=(opt1[,opt2])]
```

Contoh Routes:

```
# hf/6-31g*
#p B3LYP/cc-pvdz opt
#MP2/cc-pvtz maxdisk=12gb
# HF/6-311g(d,p) freq scf=direct nosymm opt
#CCSD=(T,maxcyc=200)/6-31G* opt=ts
```

Level Teori:

- molecular mechanics: mm2, uff
- semi-empirical: AM1, PM3, MNDO, ...
- density functional theory: B3LYP, mPWPW91, custom ...
- *ab initio*: HF, MP2, CCSD, QCISD, ...
- hybrid: G2, G3, oniom, ...

Bagian Input Gaussian03W:

Section	Kata kunci	Final line?	blank
Link 0 commands	% commands	no	
Route Section (# lines)	all	yes	
Extra Overlays	<u>ExtraOverlays</u>	yes	
Title section	all	yes	
Molecule specification	all	yes	
Modifications to coordinates	<u>Opt</u> =ModRedundant	yes	
Connectivity specifications	Geom=Connect atau ModConnect	yes	
2nd title dan molecule specification	<u>Opt</u> =QST2 atau QST3	yes	
Modifications to 2nd set of coordinates	<u>Opt</u> =ModRedundant atau QST2 atau QST3	yes	
Connectivity specifications for 2nd set	Geom=Connect atau ModConnect		
of coordinates	<u>Opt</u> =ModRedundant atau QST2 atau QST3	yes	
3rd title dan initial TS structure	<u>Opt</u> =QST3	yes for both	
Modifications to 3rd set of coordinates	<u>Opt</u> =(ModRedundant, QST3)	yes	

Connectivity specifications for 3rd set	<u>Geom</u> =Connect atau <u>ModConnect</u>	
of coordinates	<u>Opt</u> =(ModRedundant, QST3)	yes
Atomic masses	<u>IRC</u> =ReadIsotopes	yes
Frequency of interest	<u>CPHF</u> =RdFreq	yes
Initial force constants (Cartesian)	<u>Opt</u> =FCCards	yes
Accuracy of energy & forces	<u>Opt</u> =ReadError	no
BOMD/ADMP input (1 atau more sections)	<u>ADMP</u> dan <u>BOMD</u>	yes
Basis set specification	<u>Gen</u> , <u>GenECP</u> , <u>ExtraBasis</u>	yes
Basis set alterations	<u>Message</u>	yes
ECP specification	<u>ExtraBasis</u> , <u>Pseudo</u> =Cards, <u>GenECP</u>	yes
Background charge distribution	<u>Charge</u>	yes
Finite field coefficients	<u>Field</u> =Read	yes
Symmetry types to combine	<u>Guess</u> =LowSymm	no
Orbital specifications (separate α & β)	<u>Guess</u> =Cards	yes
Orbital alterations (separate α & β)	<u>Guess</u> =Alter	yes
Orbital reordering (separate α & β)	<u>Guess</u> =Permute	no
PCM solvation model input	<u>SCRF</u> =Read	yes
Filename for COSMO/RS	<u>SCRF</u> =COSMORS	no
Weights for CAS state averaging	<u>CASSCF</u> =StateAverage	no
States of interest for spin orbit coupling	<u>CASSCF</u> =Spin	no
# Orbitals/GVB pair	<u>GVB</u>	no
Alternate atomic radii	<u>Pop</u> =ReadRadii atau <u>ReadAtRadii</u>	yes
Data for electrostatic properties	<u>Prop</u> =Read atau <u>Opt</u>	yes
Cube filename (& Cards input)	<u>Cube</u>	yes
NBO input	<u>Pop</u> =NBORRead	no
Orbital freezing information	<u>ReadWindow</u> options	yes
OVGF orbitals to refine	<u>OVGF</u> =ReadOrbitals	yes
Temperature, pressure, atomic masses	<u>Freq</u> =ReadIsotopes	no
PROAIMS/Pickett output filename	<u>Output</u> =WFN atau Pickett	no

Berikut ini tipe job yang ada dalam *Gaussian 03*:

- SP Energi Single point
- Opt Optimasi Geometry

- Freq Analisis Frekuensi dan termokimia.
- IRC Alur reaksi
- IRCMaX Menemukan energi maksimum sepanjang alur reaksi tertentu.
- Scan Scan Permukaan energi potensial
- Polar Polarisabilitas dan hiperpolarisabilitas
- ADMP dan BOMD Hitungan lintasan dinamika langsung
- Force Menghitung gaya-gaya dalam inti.
- Stable Uji kestabilan fungsi gelombang.
- Volume Menghitung volume molekuler.
- Density=Checkpoint Recompute population analysis only.
- Guess=Only Hanya mencetak tebakan awal; recompute population analysis.
- ReArchive Mengekstrak catatan arsip hanya dari file checkpoint

Prediksi Sifat Molekuler

Berikut ini kata kunci yang ada di Gaussian03W untuk memprediksi sifat molekuler:

- Atomic charges: Pop
- Dipole moment: Pop
- Electron affinities via propagator methods: OVGF
- Electron density: cubegen
- Electronic circular dichroism: TD
- Electrostatic potential: cubegen, Prop
- Electrostatic-potential derived charges: Pop=Chelp, ChelpG atau MK
- Frequency-dependent polarizabilities/hyperpolarizabilities: Polar CPHF=RdFreq
- High accuracy energies: CBS-QB3, G2, G3, W1U
- Hyperfine coupling constants (anisotropic): Prop
- Hyperfine spectra tensors (incl. g tensors): NMR dan Freq=(VibRot, Anharmonic)
- Hyperpolarizabilities: Freq, Polar
- Ionization potentials via propagator methods: OVGF
- IR dan Raman spectra: Freq
- Pre-resonance Raman spectra: Freq CPHF=RdFreq
- Molecular orbitals: Pop=Regular
- Multipole moments: Pop
- NMR shielding dan chemical shifts: NMR
- NMR spin-spin coupling constants: NMR=SpinSpin
- Optical rotations: Polar=OptRot CPHF=RdFreq
- Polarizabilities: Freq, Polar
- Thermochemical analysis: Freq
- UV/Visible spectra: CIS, Zindo, TD
- Vibration-rotation coupling: Freq=VibRot
- Vibrational circular dichroism: Freq=VCD

Daftar metode yang tersedia dalam Gaussian03W :

Method Availabilities in *Gaussian 03*

	SP, Scan	Opt, Force, BOMD	Freq	IRC	ADMP	Polar	Stable	ONIOM	SCRF	PBC
Molecular Mechanics	*	*	*					*		
AM1, PM3 (etc.)	*	*	<i>not</i>	*				*		
HF	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DFT methods	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CASSCF	*	*	*	*		*		*	*	
MP2	*	*	*	*		*		*		
MP3, MP4(SDQ)	*	*		*				*		
MP4(SDTQ), MP5	*							*		
QCISD, CCD, CCSD	*	*		*				*		
QCISD(T) or (TQ)	*							*		
BD	*							*		
OVGF	*									
CBS, G _n , W1 methods	*									
CIS	*	*	*	*		*		*	*	
TD	*							*	*	
ZINDO	*							*		
CI	*	*		*				*		
GVB	*	*		*				*		

Pemilihan Basis Set

Kebanyakan metode memerlukan basis set spesifik, jika tidak ada *keyword* basis set dalam bagian 'route', maka basis STO-3G akan digunakan sebagai basis set standar. Perkecualian beberapa metode dimana basis set didefinisikan sebagai bagian integral metode tersebut. Metode tersebut adalah:

- Semua metode semi-empirik, termasuk [ZINDO](#) untuk keadaan tereksitasi.
- Semua metode mekanika molekuler.
- Senyawa kimia model: semua metode G_n, CBS dan W1.

Berikut ini Basis set yang tersimpan didalam program *Gaussian 03* (kecuali 2 buah):

- STO-3G
- 3-21G
- 6-21G
- 4-31G
- 6-31G
- 6-31G[†]: *Gaussian 03* juga memasukkan basis set 6-31G[†] dan 6-31G^{††} dari George Petersson dkk., didefinisikan sebagai bagian metode Complete Basis Set. Metode ini diambil melalui keyword 6-31G(d') dan 6-31G(d',p'), dimana fungsi single atau doble difusi dapat juga ditambahkan; fungsi f dapat juga ditambahkan: misalnya 6-31G(d'f), dan sebagainya.
- 6-311G: Menentukan basis 6-311G untuk atom baris pertama dan basis set McLean-Chandler (12s,9p) (621111,52111) untuk atom baris kedua (catatan bahwa basis set untuk P, S, dan Cl disebut basis set "negative ion" oleh McLean dan Chandler; metode ini dipertimbangkan untuk memberi hasil yang lebih baik untuk molekul netral juga), basis set dari Blaudeau dkk untuk Ca dan K, Wachters-Hay basis set semua elektron untuk baris transisi pertama, menggunakan faktor skala Raghavachari dan Trucks, dan basis set 6-311G dari McGrath, Curtiss dkk untuk unsur-unsur lain dalam baris ketiga

dimana Raghavachari dan Trucks merekomendasikan fungsi skala dan difusi ketika menggunakan basis set Wachters-Hay untuk unsur-unsur baris pertama transisi; bentuk 6-311+G harus ditentukan untuk memasukkan fungsi difusi. MC-311G adalah sinonim 6-311G.

- D95V: Dunning/Huzinaga valence double-zeta
- D95: Dunning/Huzinaga full double zeta
- SHC: D95V pada baris pertama, Goddard/Smedley ECP pada baris kedua juga disebut SEC.
- CEP-4G: Stevens/Basch/Krauss ECP minimal basis
- CEP-31G: Stevens/Basch/Krauss ECP split valance
- CEP-121G: Stevens/Basch/Krauss ECP triple-split basis
- *Catatan: Hanya ada satu basis set CEP yang didefinisikan di luar baris kedua, dan semua ketiga keyword adalah ekuivalen untuk atom-atom ini.*
- LanL2MB: STO-3G pada baris pertama, Los Alamos ECP plus MBS pada Na-La, Hf-Bi
- LanL2DZ: D95V pada baris pertama, Los Alamos ECP plus DZ pada Na-La, Hf-Bi
- SDD: D95V sampai Ar dan Stuttgart/Dresden ECPs pada sisa unsur pada tabel periodik. Bentuk SDD, SHF, SDF, MHF, MDF, MWB dapat digunakan untuk menentukan potensial/basis set ini dengan input basis [Gen](#). Catat bahwa jumlah elektron tengah harus ditentukan mengikuti bentuknya (misalnya, MDF28 untuk potensial MDF menggantikan 28 elektron tengah).
- SDDAll: Memilih potensial Stuttgart untuk $Z > 2$.
- cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z: Dunning's correlation consistent basis sets (double, triple, quadruple, quintuple-zeta dan sextuple-zeta). Basis set ini memiliki fungsi berlebihan yang telah dibuang dan telah diputar untuk meningkatkan efisiensi komputasi.
- Basis set ini memasukkan fungsi polarisasi secara definisi. Tabel berikut berisi fungsi polarisasi valensi yang ada untuk berbagai atom yang termasuk dalam basis set ini:

Atom	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
H	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h
He	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	Tidak tersedia
B-Ne	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	7s,6p,5d,4f,3g,2h,1i
Al-Ar	4s,3p,1d	5s,4p,2d,1f	6s,5p,3d,2f,1g	7s,6p,4d,3f,2g,1h	Tidak tersedia
Ga-Kr	5s,4p,1d	6s,5p,3d,1f	Tidak tersedia	Tidak tersedia	Tidak tersedia

- Basis set ini dapat ditambahkan dengan fungsi difusi dengan menambahkan prefiks-AUG- ke keyword basis set (dibanding menggunakan tanda + dan ++ - lihat di bawah). Tetapi, unsur-unsur He, Mg, Li, Be, dan Na tidak memiliki fungsi difusi yang terdefiniskan dalam basis set ini.
- SV, SVP, TZV dan TZVP dari Ahlrichs dkk
- MIDI! dari Truhlar dkk. Keyword MidiX biasanya perlu basis set ini.
- EPR-II dan EPR-III: Basis sets dari Barone yang dioptimasi untuk komputasi konstanta coupling hyperfine dengan metode DFT (khususnya B3LYP). EPR-II adalah double zeta basis set dengan set tunggal fungsi polarisasi dan suatu bagian s yang dinaikkan: (6,1)/[4,1] untuk H dan (10,5,1)/[6,2,1] untuk B sampai F. EPR-III adalah suatu triple-

zeta basis set yang memasukkan fungsi difusi, double d-polarisasi dan single set fungsi f-polarisasi. Juga dalam kasus ini bagian s diperbaiki untuk penggambaran yang lebih baik daerah inti: (6,2)/[4,2] untuk H dan (11,7,2,1)/[7,4,2,1] untuk B sampai F.

- UGBS, UGBS1P, UGBS2P dan UGBS3P: Universal Gaussian basis set dari de Castro, Jorge dkk. Tiga bentuk terakhir memiliki tambahan 1, 2 atau 3 fungsi polarisasi untuk setiap fungsinya dalam UGBS basis set normal (yaitu, UGBS1P menambah fungsi p untuk setiap s, fungsi d untuk setiap p dan seterusnya; UGBS2P menambah fungsi p dan d untuk setiap s, dan fungsi d dan f untuk setiap p, dan UGBS3P menambah fungsi p, d dan f untuk setiap s, dan seterusnya).
- MTSsmall dari Martin dan de Oliveira, didefinisikan sebagai bagian dari metode W1 mereka (lihat keyword [W1U](#)).
- Basis set DGDZVP, DGDZVP2 dan DGTZVP digunakan dalam *DGauss*.

Menambah Fungsi Difusi dan Polarisasi

Fungsi polarisasi pertama tunggal dapat juga diajukan menggunakan notasi umum * atau **. Catat bahwa (d,p) dan ** adalah sinonim—6-31G** adalah ekuivalen dengan 6-31G(d,p), untuk contoh—dan bahwa basis set 3-21G* hanya memiliki fungsi polarisasi pada atom-atom baris kedua. Fungsi difusi + dan ++ tersedia dengan beberapa basis set, sebagaimana fungsi polarisasi multiple. Sintak kata kunci paling baik digambarkan dengan contoh: 6-31+G(3df,2p) menandai basis set 6-31G ditambah dengan fungsi difusi, 3 set fungsi d dan satu set fungsi f pada atom berat, dan ditambah dengan 2 set fungsi p pada hidrogen.

Ketika prefiks AUG digunakan untuk menambah fungsi difusi ke basis set cc-pV*Z, satu fungsi difusi dari setiap tipe fungsi ditambahkan pada atom. Untuk contoh, Basis set AUG-cc-pVTZ menempatkan satu fungsi difusi s, satu d, dan satu p pada atom hidrogen, dan satu fungsi difusi d, dan satu p, satu f pada B sampai Ne dan Al sampai Ar.

Menambah suatu fungsi polarisasi tunggal pada 6-311G (yaitu 6-311G(d)) akan menghasilkan satu fungsi d untuk atom baris pertama dan kedua dan satu fungsi f untuk atom transisi baris pertama, karena fungsi telah ada untuk elektron valensi pada baris berikutnya.. Demikian pula, menambah suatu fungsi difusi pada Basis set 6-311G akan menghasilkan satu fungsi difusi s, satu p, dan satu d untuk atom baris ketiga.

Ketika kalkulasi inti beku (frozen-core) dilakukan menggunakan basis set D95, kedua orbital inti yang tercakup dan orbital virtual yang bersesuaian dibekukan. Jadi selagi penghitungan D95** pada air memiliki 26 fungsi basis, dan penghitungan 6-31G** pada sistem yang sama memiliki 25 fungsi, akan ada 24 orbital digunakan dalam penghitungan post-SCF inti beku yang melibatkan basis set tersebut.

Tabel berikut mendaftar ketersediaan fungsi difusi dan polarisasi dan rentang aplikabilitas untuk setiap basis set yang terpasang dalam *Gaussian 03*:

Basis Set	Aplikasi untuk	Fungsi polarisasi	Fungsi difusi
STO-3G	H-Xe	*	
3-21G	H-Xe	* atau **	+
6-21G	H-Cl	(d)	

4-31G	H-Ne	(d) atau (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df,3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df,3pd)	++
D95	H- Cl kecuali Na dan Mg	(3df,3pd)	++
D95V	H-Ne	(d) atau (d,p)	++
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	* (hanya Li-Ar)	
CEP-31G	H-Rn	* (hanya Li-Ar)	
CEP-121G	H-Rn	* (hanya Li-Ar)	
LanL2MB	H-La, Hf-Bi		
LanL2DZ	H, Li-La, Hf-Bi		
SDD, SDDAll	Semua kecuali Fr dan Ra		
cc-pV(DTQ5)Z	H-He, B- Ne, Al-Ar, Ga-Kr	Tercakup dalam definisi	Ditambahkan via prefiks AUG
cc-pV6Z	H, B-Ne	Tercakup dalam definisi	Ditambahkan via prefiks AUG
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	Tercakup dalam definisi	
TZV dan TZV P	H-Kr	Tercakup dalam definisi	
MidiX	H, C-F, S- Cl, I, Br	Tercakup dalam definisi	
EPR-II, EPR- III	H, B, C, N, O, F	Tercakup dalam definisi	
UGBS	H-Lr	UGBS(1,2,3)P	
MTSmall	H-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGDZVP2	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	H, C- F, Al- Ar		

Kata kunci yang terkait dengan basis set tambahan

Kata kunci tambahan berikut berguna sebagai kata hubung dengan kata kunci basis set:

- 5D dan 6D: Menggunakan fungsi 5 atau 6 (fungsi d murni vs Cartesian), berturut-turut.
- 7F dan 10F: Menggunakan fungsi 7 atau 10 (fungsi f murni vs Cartesian), berturut-turut. Kata kunci ini juga dapat diterapkan untuk semua fungsi yang lebih tinggi (g dan selebihnya).

Basis set lain dapat juga menjadi input untuk program yang menggunakan kata kunci [ExtraBasis](#) dan [Gen](#). Kata kunci [ChkBasis](#) menandai bahwa basis set membaca dari file checkpoint (didefinisikan via perintah [%Chk](#)).

Isu yang muncul dari Fungsi Basis Murni vs. Cartesian

Para pemakai Gaussian harus sadar akan point-point berikut mengenai fungsi basis murni vs Cartesian:

- Semua basis set terpasang menggunakan fungsi f murni. Kebanyakan juga menggunakan fungsi d murni; perkecualian adalah 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G, 6-31G[†], 6-31G^{††}, CEP-31G, D95 dan D95V. Kata kunci terdahulu dapat juga digunakan untuk menolak setting asli pure/Cartesian setting. Catat bahwa fungsi basis dikonversi secara umum menjadi tipe lain secara otomatis bila perlu, sebagai contoh, ketika suatu fungsi gelombang terbaca dari file checkpoint untuk kegunaan dalam penghitungan menggunakan suatu basis yang mengandung tipe lain.
- Dalam suatu job, semua fungsi d harus menjadi 5D atau 6D, dan semua f dan fungsi yang lebih tinggi harus menjadi murni atau Cartesian.
- Ketika menggunakan kata kunci [ExtraBasis](#), [Gen](#) dan [GenECP](#), basis set ditentukan secara eksplisit dalam bagian route section selalu menentukan bentuk asumsi fungsi basis (untuk [Gen](#), 5D dan 7F). sebagai contoh, jika kita menggunakan suatu basis set umum yang mengambil beberapa fungsi dari basis set 3-21G dan 6-31G, fungsi mueni akan digunakan kecuali kalau kita menentukan secara eksplisit 6D dalam bagian dalam tambahan ke [Gen](#). Begitu juga jika kita menambah fungsi basis untuk logam transisi dari basis set 6-311G(d) via [ExtraBasis](#) pada suatu job yang menentukan basis set 6-31G(d) dalam bagian route, fungsi d Cartesian akan digunakan. Demikian juga, jika kita ingin menambah fungsi basis untuk Xe dari basis set 3-21G sampai 6-311 via kata kunci [ExtraBasis](#), fungsi basis Xe akan menjadi fungsi murni.

Basis set Pencocokan Densitas

Gaussian 03 memberi perkiraan pencocokan densitas untuk penghitungan DFT murni. Pendekatan ini memperluas densitas dalam suatu set fungsi berpusat atom ketika menghitung interaksi Coulomb interaction sebagai ganti menghitung semua integral dua electron. Hak ini memberi tambahan kinerja penting untuk penghitungan DFT murni pada sistem yang berukuran medium yang terlalu kecil mengambil keuntungan dari algoritma penskalaan linear tanpa degradasi penting dalam akurasi struktur terprediksi, energi relatif dan sifat-sifat molekuler. *Gaussian 03* dapat menurunkan suatu pemcocokan yang tepat secara otomatis dari basis AO, atau kita dapat memilih satu dari set pencocokan yang sudah terpasang.

Basis set pencocokan yang diinginkan ditentukan sebagai komponen ketiga kimia model, seperti contoh berikut:

```
# BLYP/6-31G(d)/Auto
```

Catat bahwa tanda garis miring diperlukan ketika basis set pencocokan densitas ditentukan.

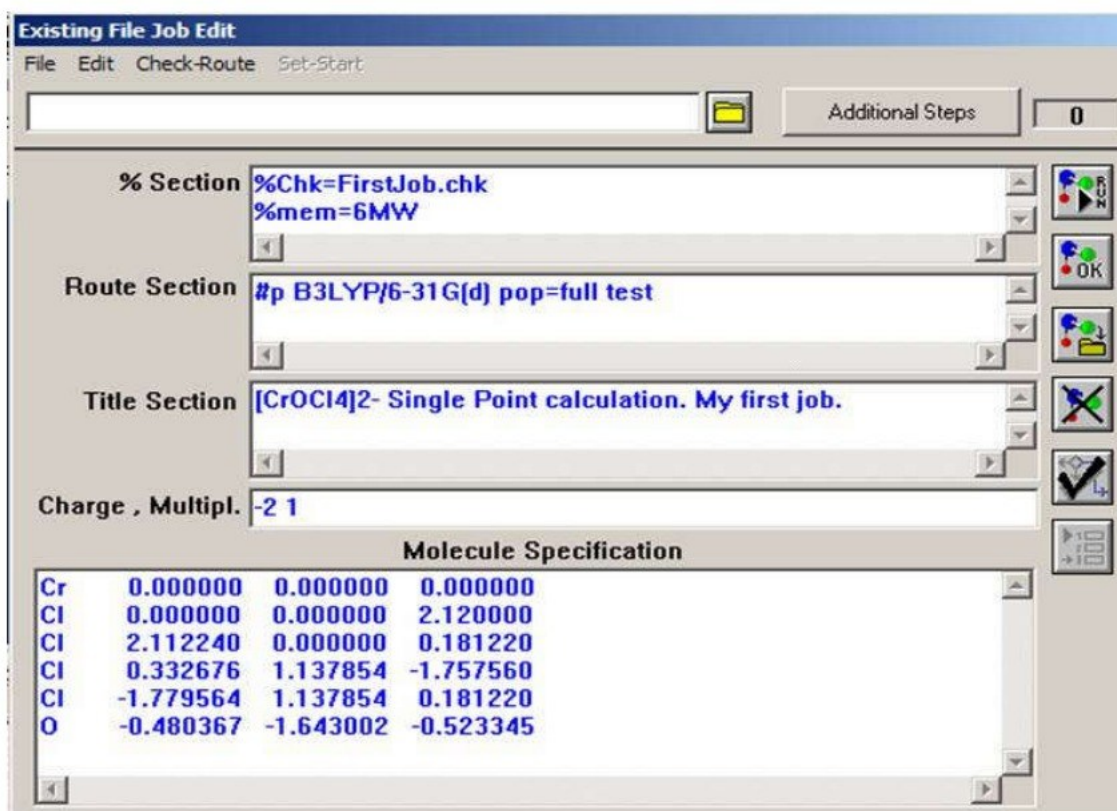
Set pencocokan DGA1 dan DGA2 tersedia dalam *Gaussian*. DGA1 tersedia untuk H sampai Xe, dan DGA2 tersedia H, He dan B sampai Ne.

Sebagai tambahan, set pencocokan densitas dapat diturunkan secara otomatis dari AO primitif menggunakan Auto, Auto=All, atau Auto=N. Dalam kasus terakhir, N adalah momentum angular maksimum yang tersimpan dalam fungsi pencocokan. Asumsinya adalah $\text{Max}(\text{MaxTyp}+1, 2*\text{MaxVal})$, dimana *MaxTyp* adalah momentum angular tertinggi dalam basis Ao dan *MaxVal* adalah momentum angular valensi tertinggi. PAuto menurunkan semua hasil fungsi AO pada satu pusat sebagai ganti luas primitif AO, tetapi secara umum lebih banyak lagi fungsi daripada yang dibutuhkan.

Asumsinya, tidak ada set pencocokan yang digunakan. Basis set pencocokan densitas dapat ditambahkan dengan kata kunci [ExtraDensityBasis](#), Didefinisikan secara penuh dengan kata kunci [Gen](#), dan secara bebas diambil dari file checkpoint file (menggunakan [ChkBasis](#)).

Berbagai informasi tentang basis set banyak terdapat sumbernya di internet, salah satunya adalah di: <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.

- c) Bagian "Title" adalah bagian paling mudah dari file input. Kita dapat mengetik apapun yang diinginkan.
- d) Bagian "Charge & Multipl." berisi muatan molekul kompleks (-2) dan multiplisitasnya ($2*s+1$, dimana $s = x * 1/2$ dan x adalah jumlah elektron yang tidak berpasangan, singkatnya multiplisitas = $x + 1$).



- 4) Bagian Spesifikasi Molekuler, mungkin bagian yang paling susah dan sebaiknya menggunakan program yang menggunakan grafis (misal HyperChem, Chem3D, ChemSketch, dan lain-lain) untuk mengurangi kompleksitas penyusunan. Bagian ini adalah

Input Multiple-line, sehingga untuk mengisinya perlu diikuti baris kosong. Ada 2 cara utama untuk menetapkan geometri molekuler: Koordinat Cartesian dan koordinat internal (atau Z-matriks). Untuk sekarang kita akan menggunakan koordinat cartesian yang diturunkan dengan GaussView dan disimpan dalam file input:

```
Cr 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 2.120000
Cl 2.112240 0.000000 0.181220
Cl 0.332676 1.137854 -1.757560
Cl -1.779564 1.137854 0.181220
O -0.480367 -1.643002 -0.523345
```

Penjelasan lebih detail Spesifikasi Molekuler:

Posisi suatu atom ditetapkan dengan memberi panjang ikatan dengan atom1, sudut dibentuk dengan ikatan ini dan ikatan gabungan atom1 dan atom2, dan sudut (torsii) dihedral dibentuk oleh ikatan gabungan atom2 dan atom3 dengan bidang yang mengandung atom tersebut, atom1 dan atom2

Contoh 2 bagian spesifikasi molekul untuk etana:

```
0 1 0,1
C 0.00 0.00 0.00 C1
C 0.00 0.00 1.52 C2,C1,1.5
H 1.02 0.00 -0.39 H3,C1,1.1,C2,111.2
H -0.51 -0.88 -0.39 H4,C1,1.1,C2,111.2,H3,120.
H -0.51 0.88 -0.39 H5,C1,1.1,C2,111.2,H3,-120.
H -1.02 0.00 1.92 H6,C2,1.1,C1,111.2,H3,180.
H 0.51 -0.88 1.92 H7,C2,1.1,C1,111.2,H6,120.
H 0.51 0.88 1.92 H8,C2,1.1,C1,111.2,H6,-120.
```

Sebelah kiri adalah versi koordinat Cartesian sedangkan yang kanan adalah versi Z-matriks (menggambarkan label unsur). Perhatikan bahwa 3 atom pertama dengan Z-matriks tidak menggunakan jumlah parameter penuh; hanya pada atom ke-4 yang cukup menggambarkan semua parameter yang ditetapkan.

Contoh bentuk lain Z-matriks untuk molekul yang sama:

```
0 1
C1
C2 C1 RCC
H3 C1 RCH C2 ACCH
H4 C1 RCH C2 ACCH H3 120.
H5 C1 RCH C2 ACCH H3 -120.
H6 C2 RCH C1 ACCH H3 180.
H7 C2 RCH C1 ACCH H6 120.
H8 C2 RCH C1 ACCH H6 -120.
Variables:
RCH = 1.5
RCC = 1.1
ACCH = 111.2
```

Dalam Z-matriks ini, panjang ikatan dan harga sudut diganti dengan variabel. Harga variabelnya diberikan di bagian terpisah setelah spesifikasi atom terakhir. Definisi variabel dipisahkan dari definisi posisi dengan menggunakan baris kosong atau baris seperti ini:

Variables:

Sebagai suatu contoh perhatikan hydrogen peroxide. Z-matriks untuk struktur ini akan menjadi:

```
H
O 1 0.9
O 2 1.4 1 105.0
H 3 0.9 2 105.0 1 120.0
```

Baris pertama Z-matriks untuk spesifikasi hidrogen. Baris berikutnya untuk sebuah atom oksigen dan spesifikasi jarak antar inti atom antara oksigen dengan hidrogen sebesar 0,9 Angstroms. Baris ketiga untuk definisi satu oksigen lain dengan jarak O-O sebesar 1,4 Angstroms (yaitu dari atom 2, oksigen lain) dan memiliki sudut O-O-H (dengan atoms 2 dan 1) sebesar 105 derajat. Baris keempat dan terakhir hanya satu untuk keseluruhan ketiga koordinat internal yang perlu diberikan. Baris ini mendefinisikan hidrogen lain terikat dengan oksigen kedua dengan jarak H-O sebesar 0,9 Angstroms, dan sudut H-O-O sebesar 105 derajat dan sudut dihedral H-O-O-H sebesar 120 derajat.

Variables dapat digunakan untuk spesifikasi beberapa atau semua harga Z-matriks.

```
H
O 1 R1
O 2 R2 1 A
H 3 R1 2 A 1 D
Variables:
R1 0.9
R2 1.4
A 105.0
D 120.0
```

Pembatas simetri pada molekul tergambar dalam koordinat internal. Jarak dua H-O dispesifikasikan dengan variabel yang sama, seperti dua sudut ikatan H-O-O. Ketika suatu Z-matriks digunakan untuk optimasi geometri dalam koordinat internal ([Opt](#)=Z-matriks), harga variabel akan dioptimasi untuk menentukan struktur energi terendah. Untuk optimasi penuh (FOpt), variabel-variabel diperlukan untuk menjadi bebas linear dan meliputi semua derajat kebebasan dalam molekul. Untuk optimasi parsial, variabel dalam bagian kedua (sering disebut Constants:) dibuat tetap harganya ketika bagian pertama dioptimasi:

```
Variables:
R1 0.9
R2 1.4
A 105.0
Constants:
D 120.0
```

Mencampur koordinat Internal dan Cartesian

Koordinat-koordinat Cartesian sebenarnya suatu kasus yang khusus dari Z-matriks, seperti contoh ini:

```
C 0.00 0.00 0.00
C 0.00 0.00 1.52
```



```

H  1.02    0.00   -0.39
H -0.51   -0.88   -0.39
H -0.51    0.88   -0.39
H -1.02    0.00    1.92
H  0.51   -0.88    1.92
H  0.51    0.88    1.92

```

Hal ini mungkin juga untuk keduanya, koordinat internal dan Cartesian dengan Z-matriks yang sama, sebagai contoh:

```

O 0 xo  0.  zo
C 0 0.  yc  0.
C 0 0. -yc  0.
N 0 xn  0.  0.
H 2 r1 3 a1 1  b1
H 2 r2 3 a2 1  b2
H 3 r1 2 a1 1 -b1
H 3 r2 2 a2 1 -b2
H 4 r3 2 a3 3  d3

```

Variables:

```

xo -1.
zo  0.
yc  1.
xn  1.
r1 1.08
r2 1.08
r3 1.02
a1 125.
a2 125.
d3 160.
b1  90.
b2 -90.

```

Z-matriks ini memiliki beberapa catatan nilai fitur:

- Nama variabel untuk koordinat Cartesian diberikan secara simbolik dengan cara yang sama seperti untuk variabel koordinat Internal.
- Angka integer 0 setelah simbol atom menunjukkan koordinat Cartesian yang mengikuti
- Koordinat Cartesian dapat dihubungkan dengan suatu tanda yang hanya dapat berubah seperti dapat berubahnya sudut dihedral.

Alternatif format Z-matriks

Suatu format alternatif Z-matriks membolehkan posisi inti ditetapkan menggunakan dua sudut ikatan daripada dengan satu sudut ikatan dan satu sudut hedral. Ini ditandai dengan 1 dalam bidang tambahan yang mengikuti sudut kedua (bidang ini harga defaults-nya 0, yang menandai suatu sudut dihedral sebagai komponen ketiga):

```

C4 O1 0.9 C2 120.3 O2 180.0 0
C5 O1 1.0 C2 110.4 C4 105.4 1
C6 O1 R C2 A1 C3 A2 1

```

Baris pertama menggunakan satu sudut dihedral sedangkan dua berikutnya menggunakan satu sudut ikatan kedua.

Menggunakan Atom Model

Bagian ini akan menggambarkan penggunaan atom model dalam Z-matriks, yang direpresentasikan dengan simbol atom semu X. Contoh berikut menggambarkan penggunaan atom model untuk menentukan sudut 3-lipat dalam C_{3v} ammonia:

```
N
X 1 1.
H 1 nh 2 hnx
H 1 nh 2 hnx 3 120.0
H 1 nh 2 hnx 3 -120.0

nh 1.0
hnx 70.0
```

Posisi model pada sudut tidak relevan, dan jarak 1.0 yang digunakan dapat diganti dengan suatu harga positif lain. hnx adalah sudut antara suatu ikatan NH dan sudut 3 lipat.

Berikut Z-matriks untuk oxirane:

```
X
C1 X halfcc
O X ox C1 90.
C2 X halfcc O 90. C1 180.0
H1 C1 ch X hcc O hcco
H2 C1 ch X hcc O -hcco
H3 C2 ch X hcc O hcco
H4 C2 ch X hcc O -hcco

halfcc 0.75
ox 1.0
ch 1.08
hcc 130.0
hcco 130.0
```

Contoh ini menggambarkan 2 hal. Pertama, suatu atom model ditempatkan pada pusat ikatan C-C untuk membantu membatasi segitiga cco menjadi segitiga samakaki. ox tegak lurus dari O ke ikatan C-C, dan sudut oxc dibuat 90 derajat. Kedua, beberapa harga Z-matriks direpresentasikan dengan harga negatif variabel sudut dihedral hcco.

Contoh berikut menggambarkan pemakaian atom model untuk menentukan ikatan lurus. Optimasi geometri dalam koordinat internal tidak dapat menangani sudut ikatan 180 derajat yang terjadi dalam fragmen molekuler lurus, seperti asetilena atau rantai C_4 dalam butatriena. Kesulitan dapat juga ditemui dalam situasi mendekati linier seperti golongan ethynyl dalam molekul tidak simetrik. Situasi ini dapat dihindarkan dengan memasukkan atom model sepanjang garis pembagi dan menggunakan sudut sebagai variabel atau konstanta.

```

N
C 1 cn
X 2 1. 1 90.
H 2 ch 3 90. 1 180.

```

cn 1.20

ch 1.06

Dengan cara yang sama, dalam Z-matriks ini dimaksudkan untuk optimasi geometri, sebagian merepresentasikan separuh sudut NCO yang diharapkan mendekati linear. Perhatikan bahwa harga separuh kurang dari 90 derajat sesuai dengan susunan cis:

```

N
C 1 cn
X 2 1. 1 half
O 2 co 3 half 1 180.0
H 4 oh 2 coh 3 0.0

```

cn 1.20

co 1.3

oh 1.0

half 80.0

coh 105.

Contoh lain penulisan z matriks Gaussian

Water (C _{2v})	
Dengan variabel	Tanpa variabel
<pre> o h 1 l1 h 1 l1 2 a1 l1 0.96 a1 104.0 </pre>	<pre> O h 1 0.96 h 1 0.96 2 104.0 </pre>
Ethylene (D _{2h})	
<pre> c c 1 l1 h 2 l2 1 a1 h 2 l2 1 a1 3 180.0 h 1 l2 2 a1 3 0.0 h 1 l2 2 a1 3 180.0 l1 1.34 l2 1.09 a1 122.0 </pre>	<pre> c c 1 1.34 h 2 1.09 1 122.0 h 2 1.09 1 122.0 3 180.0 h 1 1.09 2 122.0 3 0.0 h 1 1.09 2 122.0 3 180.0 </pre>
Ethane (D _{3d})	
<pre> c c 1 l1 h 2 l2 1 a1 h 2 l2 1 a1 3 120.0 h 2 l2 1 a1 3 -120.0 h 1 l2 2 a1 3 180.0 </pre>	

<pre> h 1 12 2 a1 6 120.0 h 1 12 2 a1 6 -120.0 l1 1.54 l2 1.09 a1 110.0 </pre>	
Methanol (C _s)	
<pre> c o 1 l1 h 1 12 2 a1 h 1 13 2 a2 3 da1 h 1 13 2 a2 3 -da1 h 2 14 1 a3 3 180.0 l1 1.42 l2 1.09 l3 1.09 l4 1.09 l5 1.09 l6 1.0 a1 109.0 a2 110.0 a3 108.0 a4 110.0 a5 110.0 da1 60.0 da2 120.0 da3 60.0 </pre>	
Ethylamine (C _s)	
<pre> c n 1 l1 c 1 12 2 a1 h 3 13 1 a2 2 180.0 h 3 14 1 a3 2 da1 h 3 14 1 a3 2 -da1 h 1 15 2 a4 3 da2 h 1 15 2 a4 3 -da2 h 2 16 1 a5 3 da3 h 2 16 1 a5 3 -da3 l1 1.47 l2 1.54 l3 1.09 l4 1.09 l4 0.96 a1 110.0 a2 110.0 a3 108.0 da1 120.0 </pre>	

- 5) Sekarang pindah ke menu "File" dan simpanlah filenya. Kita sudah siap memulai penghitungan!

CATATAN: Karena file input Gaussian selalu berupa *unformatted text* atau file *ASCII*, maka berikut ini ditampilkan format apa adanya (As-Is):

```
%Chk=FirstJob.chk
%mem=6MW
#p B3LYP/6-31G(d) pop=full test

[CrOCl4]2- Single Point calculation. My first job.
```

```
-2 1
Cr 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 2.120000
Cl 2.112240 0.000000 0.181220
Cl 0.332676 1.137854 -1.757560
Cl -1.779564 1.137854 0.181220
O -0.480367 -1.643002 -0.523345
```

Seperti yang terlihat di atas, tidak ada banyak perbedaan dalam menyusun suatu file tertentu dibandingkan dengan penulisan menggunakan Gaussian03W (tetapi bukan GaussView!). Perhatikan, baris kosong setelah baris perintah, baris judul, dan (tidak tampak, tetapi masih ada!) setelah baris spesifikasi molekuler.

Buka program Notepad atau Wordpad (Notepad.exe atau wordpad.exe) dari Windows, kemudian ketik persis baris perintah seperti di atas, lalu simpan dengan ekstensi file gjf (misal, *namafile.gjf*), maka file ini dapat dipanggil dari Gaussian 03.

Multi-Step Job

Multiple *Gaussian* job dapat dikombinasikan dalam file input. Input untuk setiap step job berurutan dipisahkan dari job sebelumnya dengan suatu baris dalam bentuk:

```
--Link1--
```

Di bawah ini suatu contoh file input yang mengandung dua step job:

```
%Chk=freq
# HF/6-31G(d) Freq
Frequencies at STP

[Molecule specification ]

--Link1--
%Chk=freq
%NoSave
# HF/6-31G(d) Geom=Check Guess=Read Freq=(ReadFC,ReadIsotopes)

Frequencies at 300 K

charge dan spin
300.0 2.0
Isotope specifications
```

File input ini menghitung frekuensi vibrasi dan mengerjakan analisis termokimia pada dua keadaan temperatur dan tekanan yang berbeda: pertama pada 298.15 K dan 1 atmosfer, dan

kemudian pada 300 K dan 2 atmosfer. Perhatikan bahwa baris kosong harus mendahului baris --Link1--.

Secara lebih lengkap keterangan multi step job akan diterangkan dalam bagian Aplikasi Gaussian dalam berbagai kasus penelitian kimia di bagian akhir tulisan ini.

Menyusun file input menggunakan program komputasi lain

Pada prinsipnya program lain yang digunakan untuk membangun struktur molekul adalah untuk mendapatkan data geometris koordinat internal atau koordinat Cartesian, ditambah data konektivitas antar atom dalam struktur molekulnya.

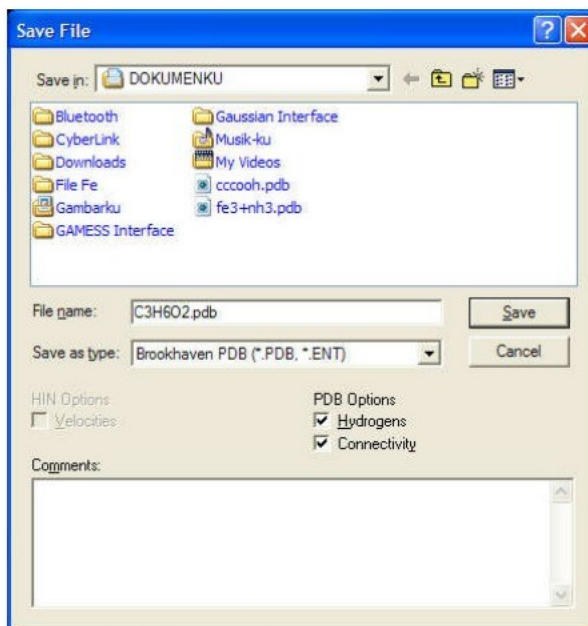
File input Gaussian format GJF disusun berdasarkan koordinat internal atau Cartesian atau kombinasi keduanya pada bagian Molecule Specification. Jadi jika data tersebut sudah dapat diperoleh atau sudah tersedia maka kita dapat menyusun file input tersebut dengan cara yang mudah, misalnya menggunakan format yang sudah disediakan oleh Gaussian sendiri atau menggunakan Notepad atau Wordpad atau menggunakan program lain yang menyediakan fasilitas pembuatan file input untuk Gaussian.

File data format PDB disusun berdasarkan data koordinat Cartesian dan data konektivitas antar atom. Jika data sudah tersedia maka kita dapat menyusun file format PDB menggunakan Notepad atau Wordpad. Pelajarilah struktur penyusunan data pada file format PDB. Sederhana saja!

1. HyperChem (HyperChem 8.03)

Misal kita akan menyusun struktur molekul 3-hydroperoxyprop-1-ena, dengan rumus kimia: $C_3H_6O_2$, $H_2C=CHCH_2OOH$.

Susun dengan HyperChem, jangan lupa untuk melakukan perintah: Build => Add H & Model Build. Hal yang terpenting lagi adalah ketika akan menyimpan file. Pilih perintah Save As, sehingga muncul gambar



Lihat kotak dialog Save File di atas, pilih dalam Save as type: Brookhaven PDB (*.PDB, *.ENT). Centang semua pada pilihan PDB Options: Hydrogen dan Connectivity. Beri nama file pada File name lengkap dengan ekstensi file, misalnya C3H6O2.pdb. Tekan Save.

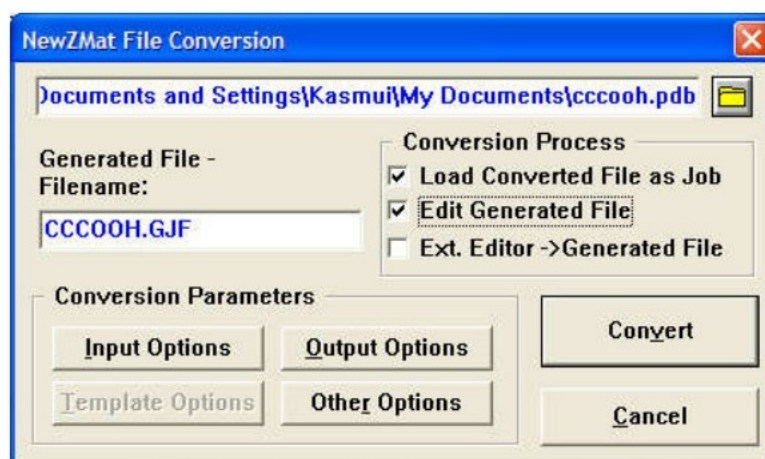
Ada baiknya sebelum melakukan hal selanjutnya, bukalah file baru format PDB dengan program HyperChem untuk melihat kebenaran struktur molekulnya seperti sebelumnya. File PDB ini dapat juga dilihat menggunakan program Notepad atau Wordpad. Analisislah konektivitas antar atomnya. Perhatikan gambar berikut ini:

```

C3H6O2.pdb - Notepad
File Edit Format View Help
HEADER
REMARK No title specified
HETATM 1 O 1 0.000 0.000 0.000 O
HETATM 2 C 1 0.000 0.000 1.430 C
HETATM 3 O 1 1.396 0.000 -0.493 O
HETATM 4 C 1 -1.433 0.000 1.937 C
HETATM 5 H 1 0.514 0.889 1.794 H
HETATM 6 H 1 0.514 -0.890 1.794 H
HETATM 7 H 1 1.396 0.000 -1.453 H
HETATM 8 C 1 -1.678 0.000 3.254 C
HETATM 9 H 1 -2.254 0.000 1.235 H
HETATM 10 H 1 -2.696 0.000 3.614 H
HETATM 11 H 1 -0.857 0.000 3.956 H
CONECT 1 2 3 5 6
CONECT 2 1 4 7
CONECT 3 1 8 9
CONECT 4 2 8 9
CONECT 5 2
CONECT 6 2
CONECT 7 3
CONECT 8 4 10 11
CONECT 9 4
CONECT 10 8
CONECT 11 8
END

```

Langkah berikutnya adalah menjalankan program Gaussian. Lalu pilih menu Utilities => NewZMat. Muncul kotak dialog untuk memilih file yang akan dikonversi. Pilih file yang baru dibuat: C3H6O2.pdb. Tekan Open sehingga akan muncul gambar berikut:



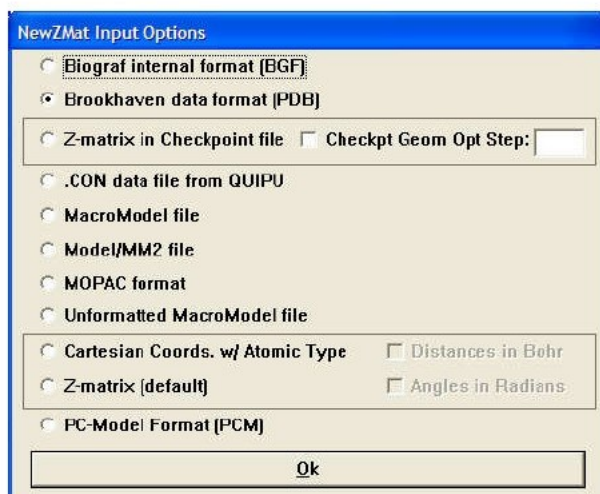
Pada gambar akan terlihat pilihan berikut. Pilihlah sesuai dengan keperluan. Load Converted File as Job: Sistem akan menyimpan file yang baru diturunkan kedalam memori untuk proses selanjutnya dengan *Gaussian*. Hal ini akan terjadi jika proses konversi berjalan sukses.

Edit Generated File: Sistem akan menyimpan file yang baru diturunkan kedalam memori, dan menampilkannya untuk pengeditan.

Ext.Editor->Generated File: Sistem akan menyimpan file yang baru diturunkan kedalam editor eksternal yang dipilih pengguna untuk ditampilkan dan dimodifikasi. File tidak disimpan dalam memori *Gaussian*.

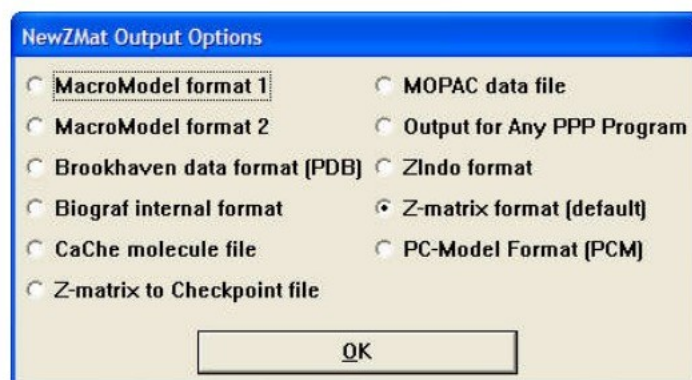
Sementara pilihlah/centang Load Converted File as Job dan Edit Generated File. Kemudian beri nama file baru (Generated File – Filename:), misal CCCOOH.GJF.

Klik Input Options: Tombol ini membolehkan user untuk mengontrol parameter input NewZMat. Muncul gambar berikut:



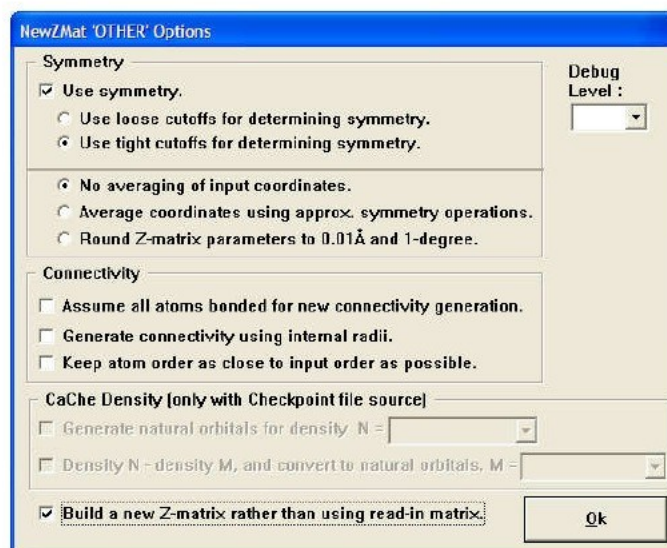
Sementara pilihlah Brookhaven data format (PDB) sesuai dengan tipe file input yang akan kita konversi. Untuk tipe file input lain pilihlah pilihan sesuai tipenya. Tekan Ok.

Klik Output Options: Tombol ini membolehkan user untuk mengontrol parameter output NewZMat. Muncul gambar berikut:



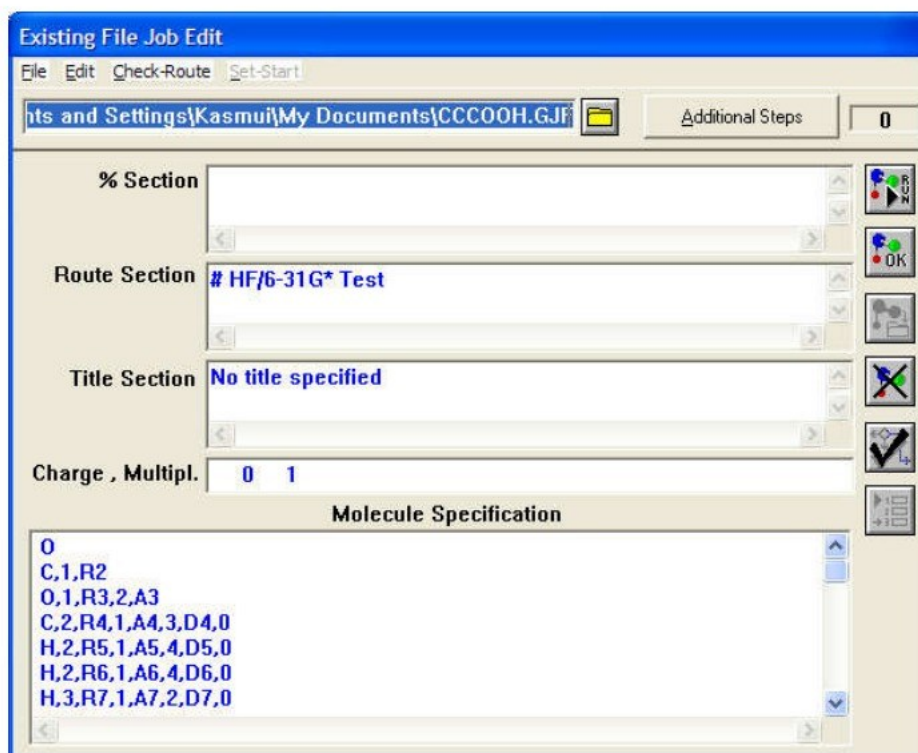
Pilihlah Z-matrix (default) untuk mendapatkan file GJF (file input Gaussian). Tekan Ok. Untuk output tipe lain silahkan pilih yang lainnya.

Klik Other Options: Tombol ini membolehkan user mengontrol parameter lain NewZMat. Muncul gambar berikut:



Sementara pilihlah atau centang Build a new Z-matrix rather than menggunakan read-in matrix. Klik Ok.

Terakhir, Klik perintah Convert pada kotak dialog NewZMat File Conversion. Jika sukses maka akan muncul gambar berikut:



Pada bagian Molecule Specification terdapat data molekul dalam format koordinat internal. Dengan kotak dialog ini, maka kita dapat mengedit Job yang akan dilakukan Gaussian sesuai dengan keperluan kita. File tipe GJF ini dapat juga dibaca atau diedit dengan Notepad atau Wordpad dari Windows.

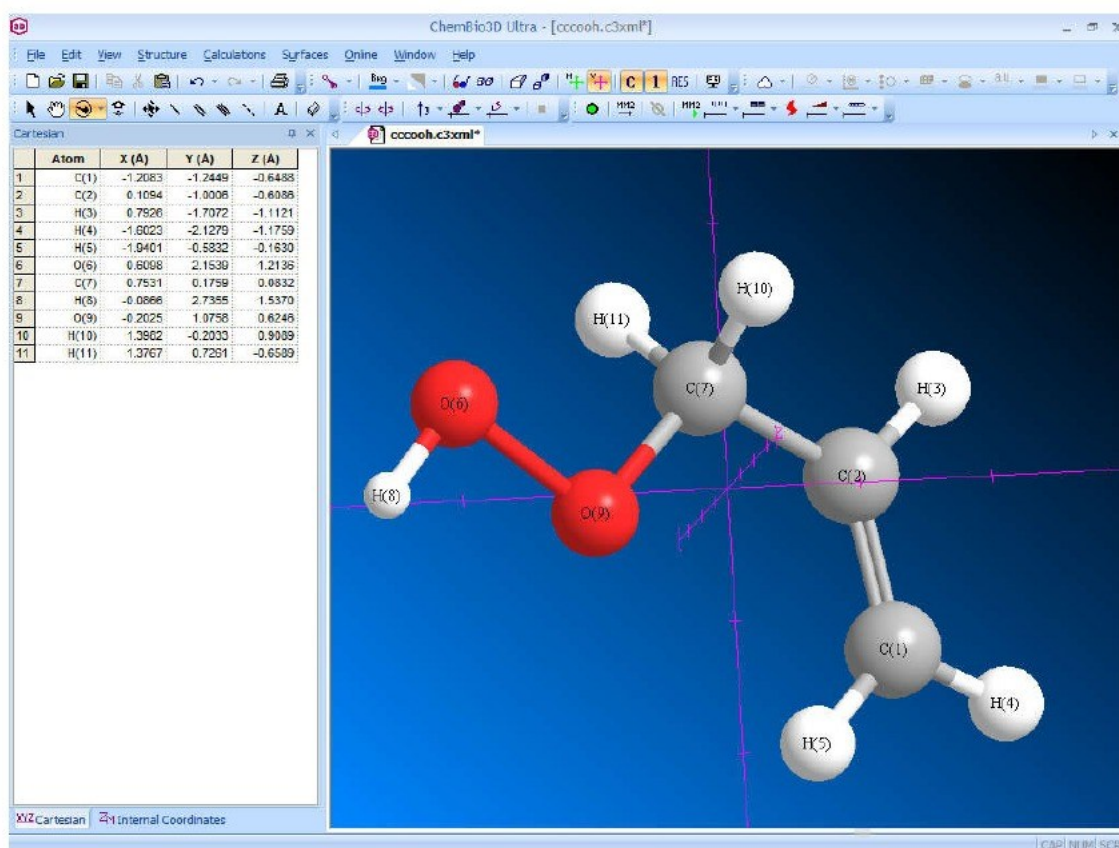
2. Chem3D / ChemBio3D (ChemBio3D Ultra Versi 11.0)

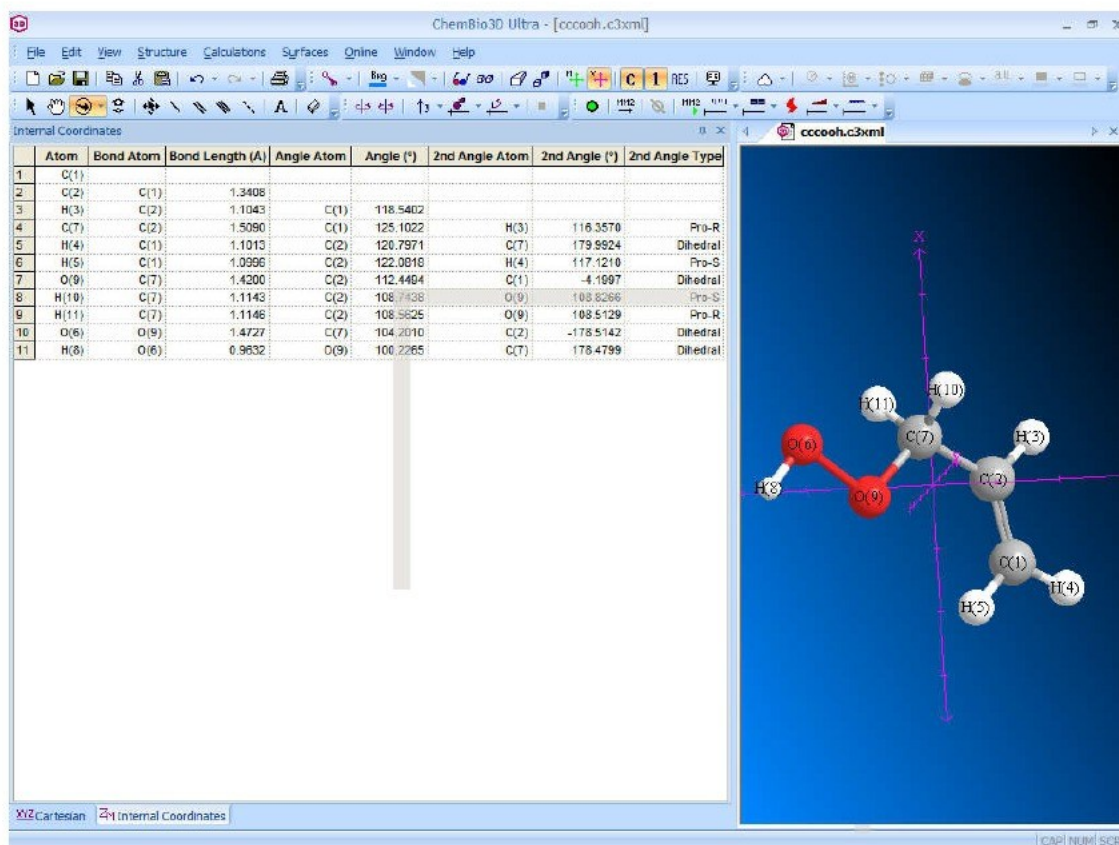
Misal kita akan menyusun struktur molekul 3-hydroperoxyprop-1-ena, dengan rumus kimia: $C_3H_6O_2$, $H_2C=CHCH_2OOH$.

Chem3D atau ChemBio3D dapat digunakan untuk mendapatkan data koordinat Internal dan koordinat Cartesian. Analog dengan HyperChem, bangunlah struktur geometri molekul 3-hydroperoxyprop-1-ene tersebut. Paling tidak ada 3 cara untuk mendapatkan data koordinat internal atau Cartesian.

Cara Pertama, setelah struktur geometri sudah terbangun dengan Chem3D atau ChemBio3D, klik menu View, lalu pilih Cartesian Tables dan Internal Coordinates Tables. Lihat hasilnya pada gambar di bawah ini.

Pada gambar pertama terlihat pada sisi sebelah kiri gambar data koordinat Cartesian. Pilihlah data tersebut dengan cara diblok, lalu klik menu Edit => Copy, jika ada data Lp (lonepair) tidak perlu dikopi. Cara yang sama dapat dilakukan jika kita menghendaki data koordinat internal, seperti terlihat pada gambar kedua, jika ada data Lp (lonepair) tidak perlu dikopi.





Bukalah program Gaussian 03, pilihlah menu File => New, sehingga muncul kotak dialog Job Entry. Letakkan (klik kiri) mouse pada bagian Molecule Specification, lalu pada Job Entry klik menu Edit => Paste. Lakukan edit data seperlunya sehingga formatnya benar.

Gambar sebelum diedit:

Job Entry

File Edit Check-Route Set-Start

Additional Steps: 0

% Section

Route Section

Title Section

Charge & Multipl.

Molecule Specification

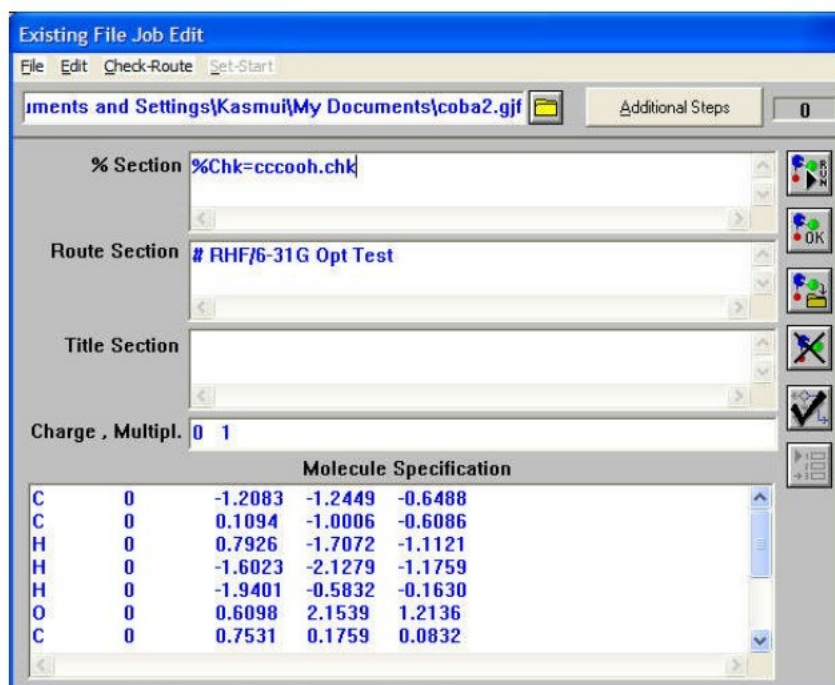
C(1)	-0.7724	-0.1548	-0.1289
C(2)	0.5453	0.0895	-0.0887
H(3)	1.2285	-0.6171	-0.5922
H(4)	-1.1664	-1.0378	-0.6560
H(5)	-1.5041	0.5069	0.3569
O(6)	1.0457	3.2440	1.7335
C(7)	1.1890	1.2660	0.6031

Perlu diingat bahwa jika koordinat Cartesian dimasukkan kedalam z-matriks maka ditentukan terikat ke atom sebagai 0 (nol). Karena itu pada bagian Molecule Specification,

setelah kolom pertama yang berisi simbol atom harus disisipkan (pada kolom kedua) tipe atomnya sebagai 0 (nol), baru kolom berikutnya (3,4, dan 5) berisi data koordinat Cartesian.

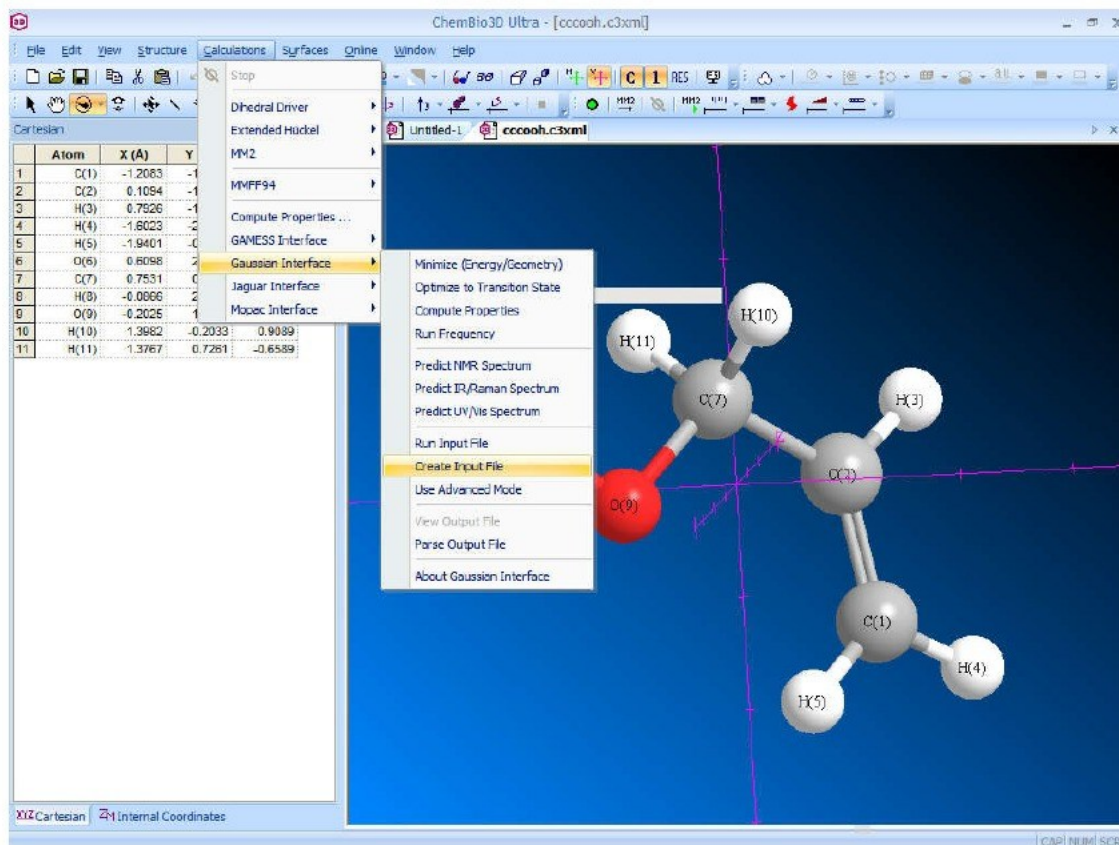
Isi juga bagian % Section, Route Section dan Charge, Multipl.

Gambar setelah diedit:



Cara kedua, menggunakan fasilitas perintah yang sudah disediakan oleh Chem3D / ChemBio3D. Cara ini jauh lebih mudah daripada cara pertama dengan hasil yang sama. Bandingkanlah hasilnya!

Setelah struktur geometri sudah terbangun dengan Chem3D atau ChemBio3D, pilih menu Calculations => Gaussian Interface => Create Input File, seperti terlihat pada gambar berikut:



Sehingga muncul kotak dialog Gaussian Interface

The screenshot shows the 'Gaussian Interface' dialog box with the 'Jobs' tab selected. The 'Main' section is active, and the 'Routine' sub-tab is selected. The settings are as follows:

- Job Type: Minimize (Energy/Geometry)
- Include Vibrational Analysis: ☐
- Method: HF
- Time-Dependent Method: ☐
- Basis Set: 6-31G
- Wave Function: R-Closed-Shell
- Polarization: [None]
- H: [None]
- Diffuse: [None]
- Net Charge: 0
- Use Formal Charge: ☐
- Spin Multiplicity: 1
- Coord. System: ☒ Cartesian, ☐ Internal Coordinate
- Move Which: All Atoms

Buttons at the bottom include 'Set As Default', 'NMR Reference', 'Create', and 'Cancel'.

Pada bagian Jobs dan Routine, sementara pilihlah dan aturlah Job Type: Minimize (Energy/Geometry), Method: HF, Basis Set: 6-31G, Wave Function: R Closed-Shell, Net Charge: 0, Spin Multiplicity: 1, Coord. System: Cartesian, dan perintah-perintah lain yang diperlukan.

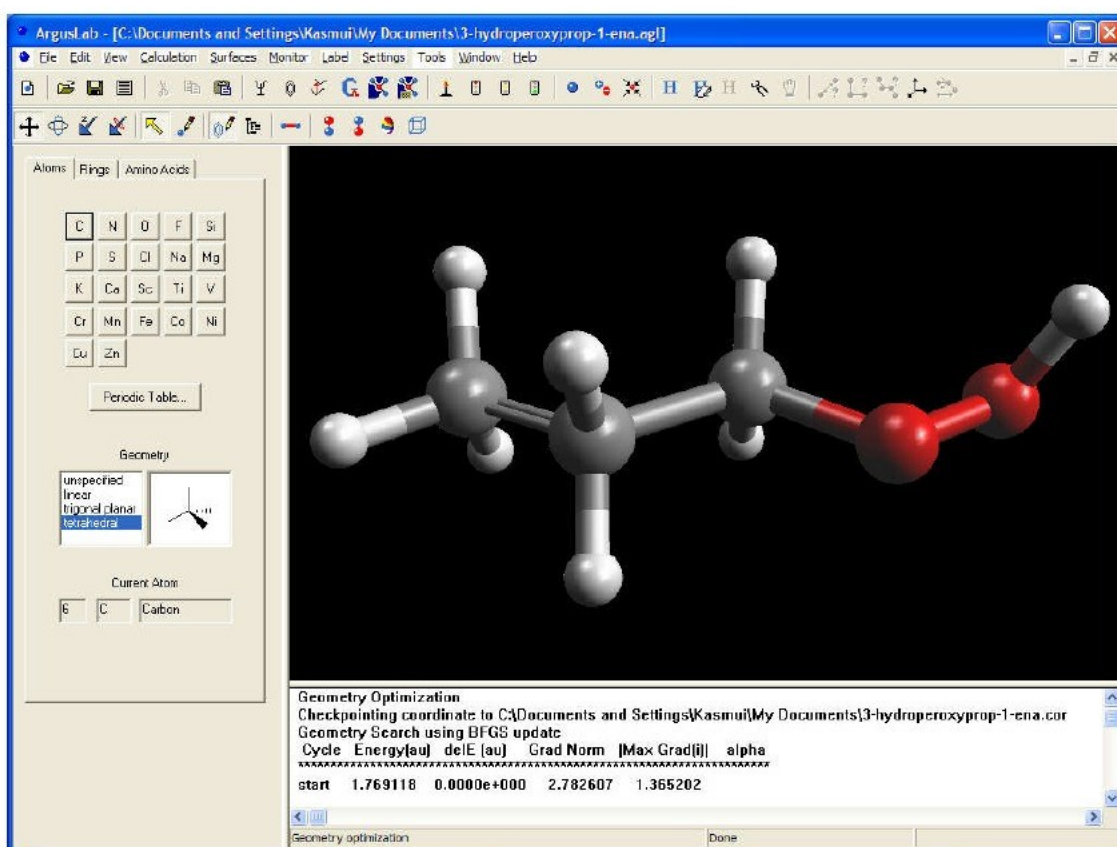
Klik Create, lalu beri nama filenya, tekan tombol Save. Selesai! Silahkan buka file tadi dengan Notepad atau Wordpad atau langsung dengan menggunakan Gaussian.

Cara ketiga, analog dengan konversi menggunakan HyperChem, yaitu mengubah file menjadi file format PDB dulu, lalu dikonversi menjadi format GJF menggunakan Gaussian. Tetapi harus hati-hati, ceklah konektivitas antar atomnya ketika mengubah ke format PDB. Buka dulu file PDB ini dengan Notepad dan analisislah datanya, apakah sudah benar?

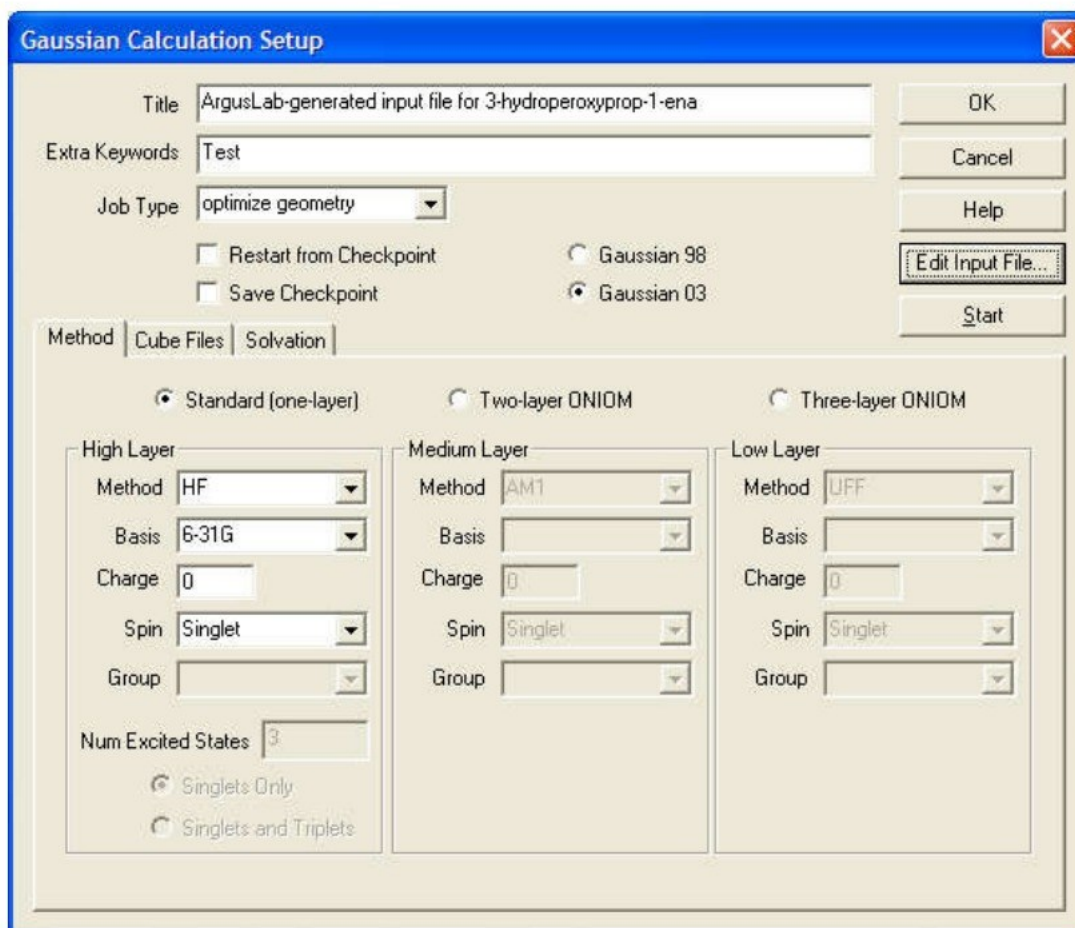
3. Arguslab (versi 4.0.1)

Misal kita akan menyusun struktur molekul 3-hydroperoxyprop-1-ena, dengan rumus kimia: $C_3H_6O_2$, $H_2C=CHCH_2OOH$.

Jalankan program Arguslab 4.0.1 dan bangunlah struktur molekul di atas, jangan lupa disimpan dulu, lalu klik menu Edit => Clean Geometri sehingga muncul gambar berikut:



Setelah selesai proses Clean Geometri, lalu klik Calculation => Gaussian ..., sehingga muncul gambar Gaussian Calculation Setup berikut:



Sesuai dengan keperluan hitungannya isilah pada bagian Title, Extra Keyword (jika ada), pilih bagian Job Type, versi Gaussian, Method, Basis, Charge, Spin dan pilihan lain.

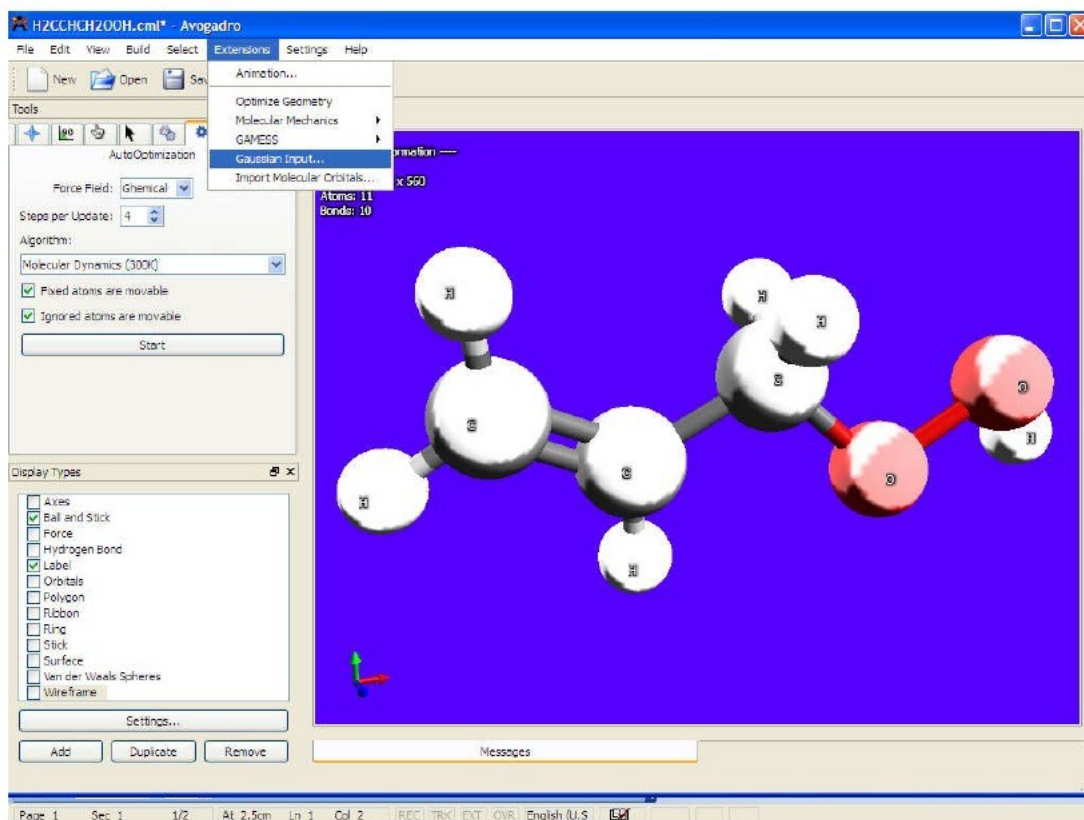
Jika akan melihat langsung file input format GJF maka dapat langsung klik tombol Edit Input File, dapat langsung diedit sesuai keperluannya kemudian disimpan, lalu nantinya dapat dijalankan dengan Gaussian.

Jika ingin dijalankan langsung dengan Gaussian klik tombol Start tapi program Gaussian harus sudah dalam keadaan 'running', maka program Gaussian akan langsung memproses sampai selesai sehingga didapat file GJF dan file output.

4. Avogadro (versi 0.8.1)

Misal kita akan menyusun struktur molekul 3-hydroperoxyprop-1-ena, dengan rumus kimia: $C_3H_6O_2$, $H_2C=CHCH_2OOH$.

Jalankan program Avogadro versi 0.8.1 dan bangunlah struktur molekul di atas. Sebaiknya lakukan dulu optimasi geometri dengan klik menu Extensions => Optimize Geometry. Setelah selesai optimasi klik menu Extensions => Gaussian Input ..., sehingga muncul gambar kotak dialog Gaussian Input. Pada kotak ini isilah Title, Calculation, Processors, Theory, Basis, Charge, Multiplicity, Output, Format, Checkpoint. Setelah selesai mengisi, klik tombol Generate, lalu berilah nama file outputnya dengan format GJF. Isilah nama lengkap dengan ekstensi GJF, misalnya *namafile.GJF*.



Gaussian Input

Title: H2CCHCH2OOH

Calculation: Geometry Optimization Processors: 1

Theory: B3LYP Basis: 6-31G(d)

Charge: 0 Multiplicity: 1

Output: Standard Checkpoint: ☒

Format: Cartesian Hide Preview

```

p%Chk=checkpoint.chk
#p B3LYP/6-31G(d) Opt

H2CCHCH2OOH

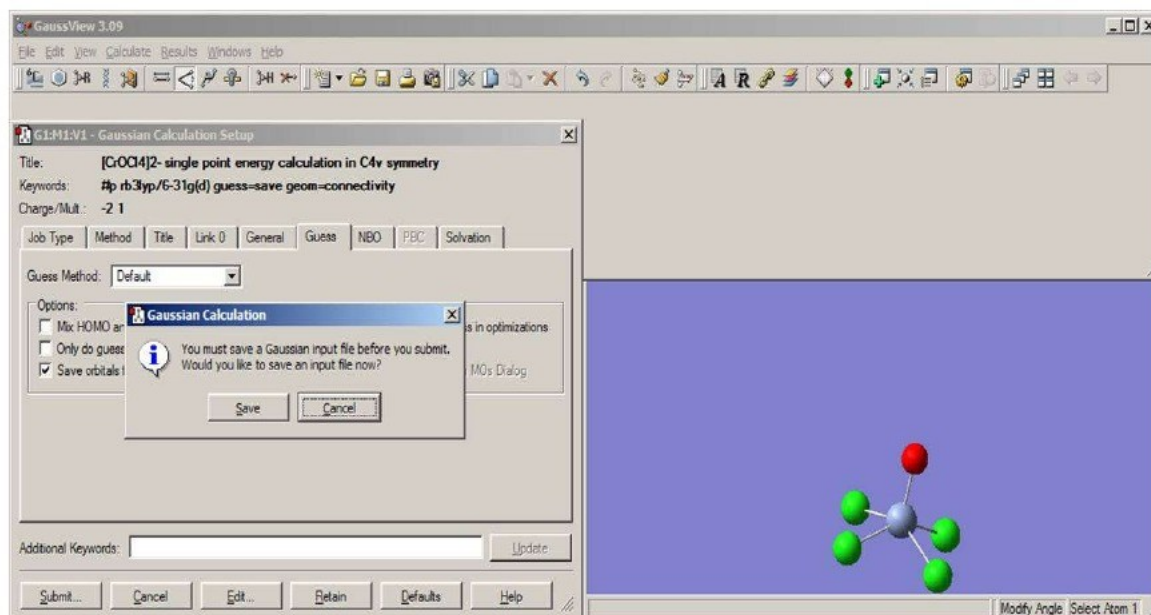
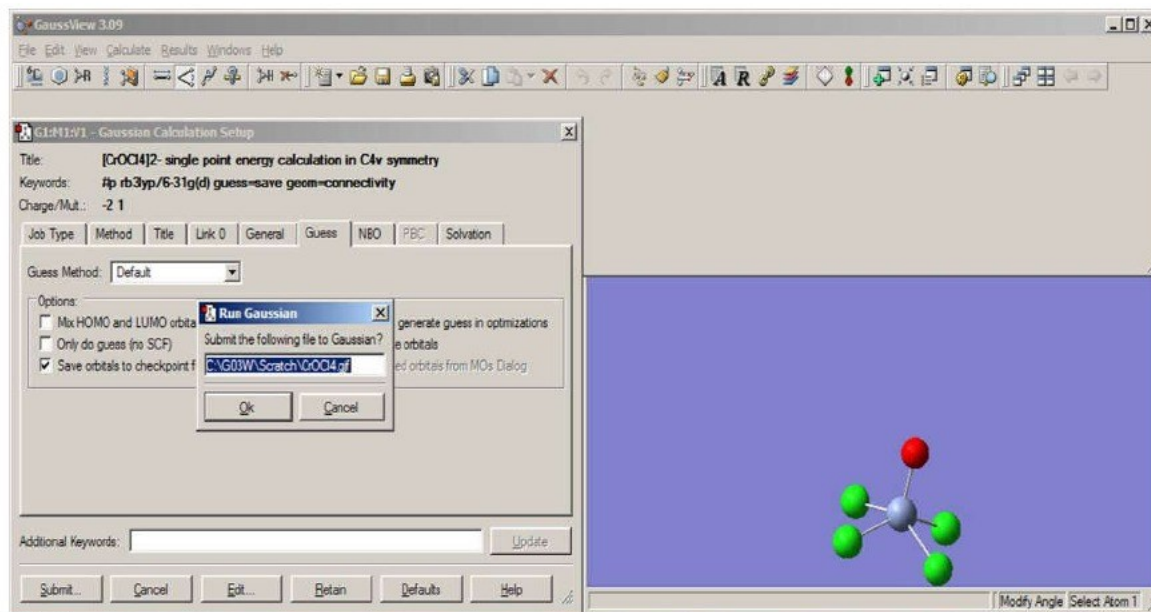
0 1
C -2.61128 0.86794 0.03888
C -1.45459 0.19555 -0.06176
C -0.10522 0.84309 -0.02938
O 0.87088 -0.16954 0.22842
O 2.16288 0.50282 0.17495
H -2.63573 1.94817 0.13951
H -3.56106 0.34326 0.01236

```

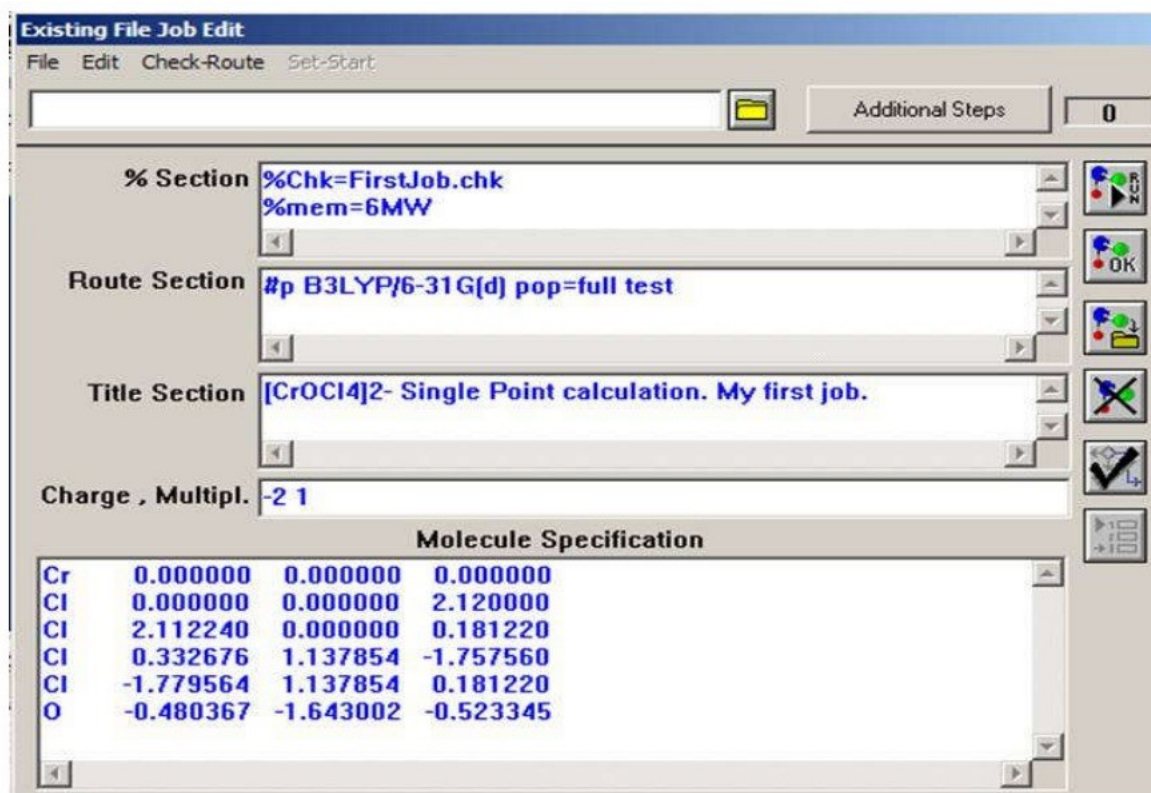
Buttons: Reset Use Form Generate Close

Eksekusi Job Gaussian dari GaussView atau Gaussian 03W

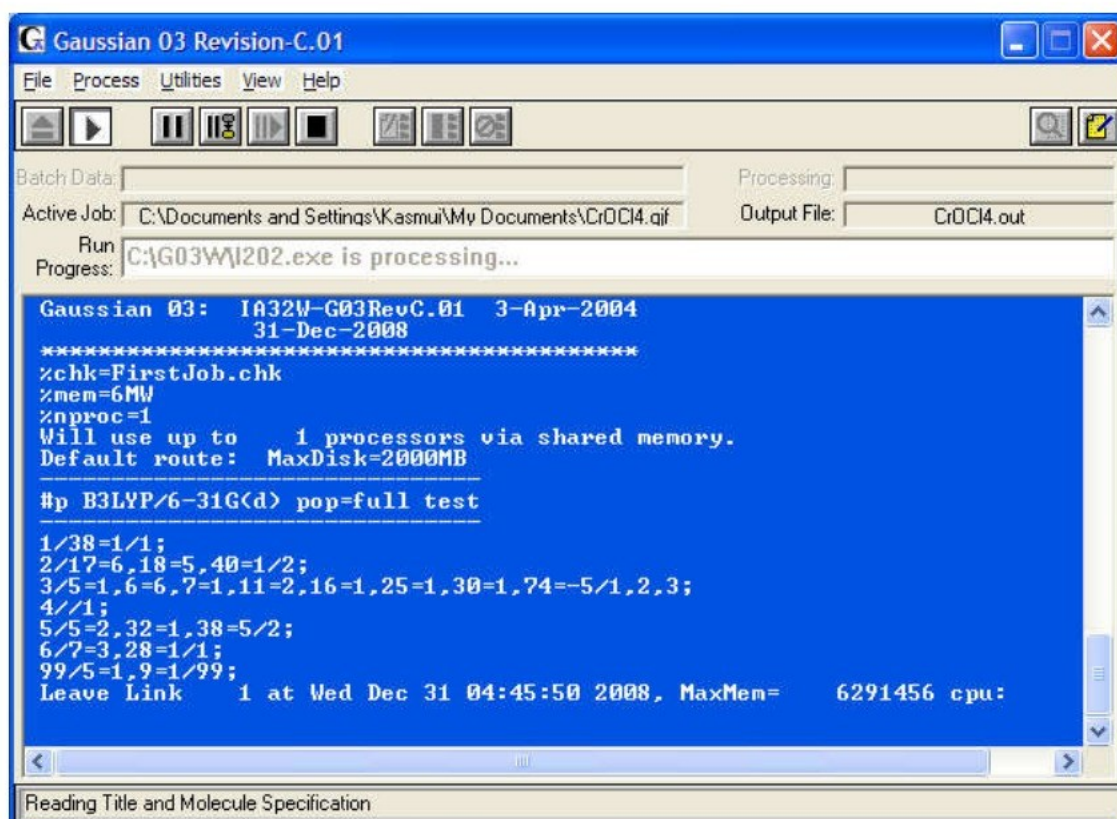
Jika kita menjalankan job Gaussian03W dari GaussView, klik pada button “submit”. Jika kita tidak menyimpan file sebelumnya maka Gaussian03W akan meminta kita menyimpannya. Begitu jalan, jendela Gaussian akan muncul, klik OK.



Jika kita telah membuat file input - baik menggunakan Gaussian03W atau langsung menggunakan editor text ASCII, kita harus menyimpannya terlebih dulu. Sekali disimpan, kita dapat menjalankan penghitungan Gaussian03W dengan meng-klik pada button "Run" yang terletak pada sisi kanan atas jendela job Gaussian.



Akhirnya! Komputer menjalankan pekerjaan kita! Seperti terlihat pada gambar di bawah ini ketika proses penghitungan sedang berlangsung. Kita dapat rileks untuk beberapa saat!



Analisis hasil

Gaussian03W menulis file output textnya yang disebut *output* (diturunkan jika kita memulai penghitungan dari Gaussian03W) atau *logfile* (jika kita memulai penghitungan dari GaussView atau non-Windows OS), yang memiliki nama sama sebagai file input, dengan ekstensi "out" atau "log". Semua informasi yang tercetak di file output berukuran sangat besar, tetapi kita akan fokus pada informasi yang berguna untuk pekerjaan sekarang saja. Pertama, buka file output dengan editor text (misal notepad, wordpad, MS Word, FAR, dan lain-lain.).

Bagian awal, kita akan melihat informasi copyright (hak cipta) dan citation (kutipan, penghargaan, persembahan), bagian berikutnya kita akan melihat seperti di bawah ini:

```
*****
Gaussian 03: IA32W-G03RevC.02 12-Jun-2004
22-May-2005
*****
```

"header" ini memberi informasi versi Gaussian03W dan tanggal ketika penghitungan dilakukan.

Dalam bagian berikutnya, bagian Link 0 dan Command akan disebutkan kemudian dengan baris IOP (akan dijelaskan pada kesempatan yang lain):

```
%chk= FirstJob.chk .....Awal Bagian Link 0
%mem=6MW
%nproc=1
Menggunakan 1 prosesor dengan pembagian memori.
-----
#p rb3lyp/6-31g(d) pop=full geom=connectivity test .....Bagian Perintah
-----
1/38=1,57=2/1; .....Bagian IOP
2/17=6,18=5,40=1/2;
3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,74=-5/1,2,3;
4/7=1/1;
5/5=2,32=1,38=5/2;
6/7=3,28=1/1;
99/5=1,9=1/99;
```

Judul job, muatan molekul dan multiplisitas sesuai geometri molekul (catatan, ditampilkan dalam bentuk Z-matriks dalam contoh ini) akan ditampilkan dalam bagian berikutnya:

```
-----
[CrOCl4]2- single point energy calculation in C4v symmetry.....Bagian judul
-----
Symbolic Z-matriks:
Charge = -2 Multiplicity = 1.....Bagian muatan dan multiplisitas
Cr.....Bagian Spesifikasi Geometri Molekuler
Cl 1 B1
Cl 1 B2 2 A1
Cl 3 B3 1 A2 2 D1 0
```


Cl 1 B4 2 A3 3 D2 0
 O 1 B5 5 A4 2 D3 0
 Variables:
 B1 2.12
 B2 2.12
 B3 2.86713
 B4 2.12
 B5 1.79
 A1 85.0963
 A2 47.45185
 A3 85.0963
 A4 107.
 D1 -147.40515
 D2 -147.40515
 D3 106.29743

Setelah itu, kita akan mendapatkan banyak sekali informasi secara detail geometri molekulernya. Perhatikan bagian blok paling akhir yang berisi informasi simetri molekuler dan koordinat cartesian (sekali pun kita memasukkan input koordinat awal menggunakan pendekatan Z-matriks approach):

Stoichiometry Cl₄CrO(2-)
 Framework group C₄V[C₄(CrO),2SGV(Cl₂)]
 Deg. of freedom 3
 Full point group C₄V NOp 8
 Largest Abelian subgroup C₂V NOp 4
 Largest concise Abelian subgroup C₂V NOp 4
 Standard orientation:

 Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
 Number Number Type X Y Z

 1 24 0 0.000000 0.000000 0.278283.....Bagian Koordinat Cartesian
 2 17 0 0.000000 2.027366 -0.341545
 3 17 0 2.027366 0.000000 -0.341545
 4 17 0 0.000000 -2.027366 -0.341545
 5 17 0 -2.027366 0.000000 -0.341545
 6 8 0 0.000000 0.000000 2.068283

Dalam contoh, stoikiometrinya adalah Cl₄CrO, muatan -2, dan simetri molekulernya adalah C_{4v}. Perhatikan bahwa korrdinat atom, yang terletak 3 kolom terakhir, dalam satuan *angstroms* dan atom-atom direpresentasikan dengan nomer atomnya (kolom kedua).

Bagian berikutnya adalah terkaan awal “wavefunction” yang akan diturunkan Gaussian03W.

Initial guess orbital symmetries:
 Occupied (A1) (B2) (E) (E) (A1) (A1) (E) (E) (A1) (A1)

 (A1) (B2) (E) (E) (B2) (E) (E) (A2) (B1)
 Virtual (E) (E) (A1) (A1) (B2) (E) (E) (A1) (A1) (A1)

.....

(B2) (A1)

The electronic state of the initial guess is 1-A1.

Pertama perhatikan bagaimana baiknya tebakan awal. Berdasarkan pendekatan teori Medan Ligan sederhana, kita berharap orbital HOMO (highest occupied molecular orbital) seharusnya berpusat logam orbital d_{xy} dari simetri b_1 , sementara orbital LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) (LUMO) seharusnya diturunkan ganda berpusat logam orbital-orbital $d_{xz,yz}$ dari simetri e . Tebakan awal orbital simetri HOMO dan LUMO (warna merah) adalah sesuai dengan yang diharapkan.

Kedua, keadaan elektronik sistem seharusnya 1A_1 (molekul diamagnetik!) sesuai dengan yang diturunkan Gaussian03W!

Jika semuanya okay, maka pada file output akan muncul:

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -2960.52730107 A.U. after 7 cycles

Convg = 0.6773D-04 -V/T = 2.0025

S**2 = 0.0000

Baris pertama, kita akan mendapatkan energi total sistem dalam satuan atom (au),

Baris kedua berisi harga rasio -V/T, yang seharusnya mendekati harga 2.0

Baris ketiga, harga S^2 , harus berharga NOL untuk sistem diamagnetik (akan didiskusikan dalam "Comparison of energies for different spin states in transition-metal complex").

Setelah bagian ini, simetri orbital dan keadaan elektronik fungsi gelombang konvergensi akan muncul:

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (E) (E) (A1) (A1) (A1) (E) (E) (A1)

.....

(E) (E) (A1) (E) (E) (B2) (E) (E) (A2) (B1)

Virtual (E) (E) (A1) (A1) (B2) (E) (E) (A1) (A1) (A1)

.....

(B2) (A1)

The electronic state is 1-A1.

Seperti yang terlihat, simetri orbital HOMO dan LUMO yang diharapkan sebagaimana juga keadaan elektroniknya tampak OK.

Karena kita sudah menentukan perintah "pop=full" dalam baris "route section", Gaussian03W akan mencetak semua simetri orbital molekuler, energi, dan koefisien ke file output:

Molecular Orbital Coefficients

1 2 3 4 5

(A1)--O (B2)--O (E)--O (E)--O (A1)--O

EIGENVALUES -- -215.47484-101.16716-101.16716-101.16716-101.16716

1 1 Cr 1S 0.99639 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

2 2S -0.01195 0.00000 0.00000 0.00000 0.00002

3 2PX 0.00000 0.00000 -0.00001 0.00000 0.00000

```

4 2PY 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00001 0.00000
5 2PZ 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
6 3S 0.02617 0.00000 0.00000 0.00000 0.00023
7 3PX 0.00000 0.00000 0.00006 0.00000 0.00000
.....
127 4YZ 0.00000 0.00000 0.00000 0.00002 0.00000

```

Perhatikan bahwa energi orbital ada dalam satuan atom (au). Program VModes akan mengubahnya menjadi satuan eV.

Blok berikutnya akan terlihat muatan atomik Mulliken:

Mulliken atomic charges:

```

1
1 Cr 0.432196
2 Cl -0.455739
3 Cl -0.455739
4 Cl -0.455739
5 Cl -0.455739
6 O -0.609239
Sum of Mulliken charges= -2.00000

```

Jumlah muatan Mulliken = -2, seperti yang diharapkan, atom chrom memiliki muatan positif, sedangkan atom chlor dan oksigen bermuatan negatif.

Berikutnya, kita mendapatkan harga momen dipol kompleks $[\text{CrOCl}_4]^{2-}$:

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

```

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -1.5469 Tot= 1.5469

```

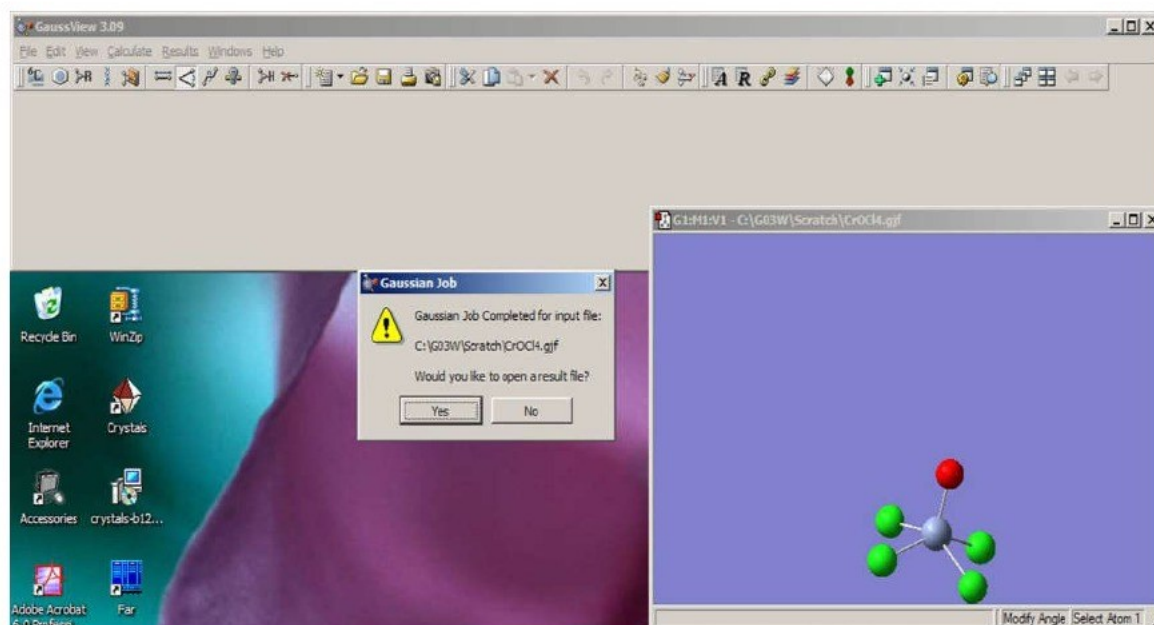
Dalam kasus ini, total momen dipol molekul adalah 1.5469 Debye dan mengarah dari atom chrom positif menuju oksigen yang lebih elektronegatip. Perhatikan bahwakomponen "X" dan "Y" momen dipol berharga NOL seperti yang diharapkan.

Akhirnya, waktu CPU dan baris terminasi normal terlihat pada akhir file output.

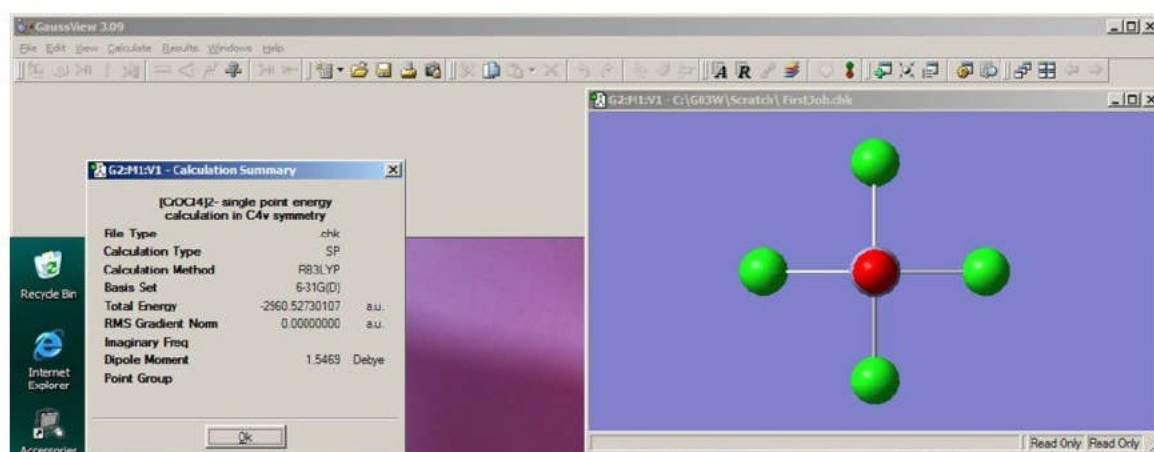
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 32.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 16 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1

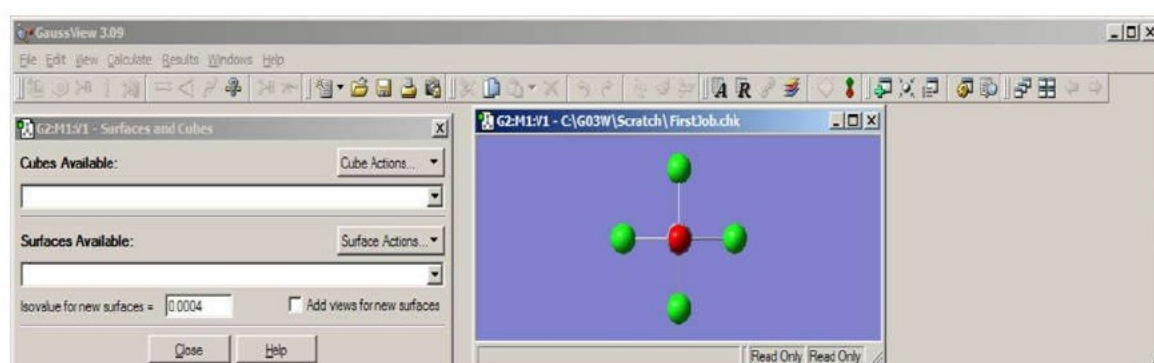
Normal termination of Gaussian 03 at Sun May 22 21:38:43 2005.

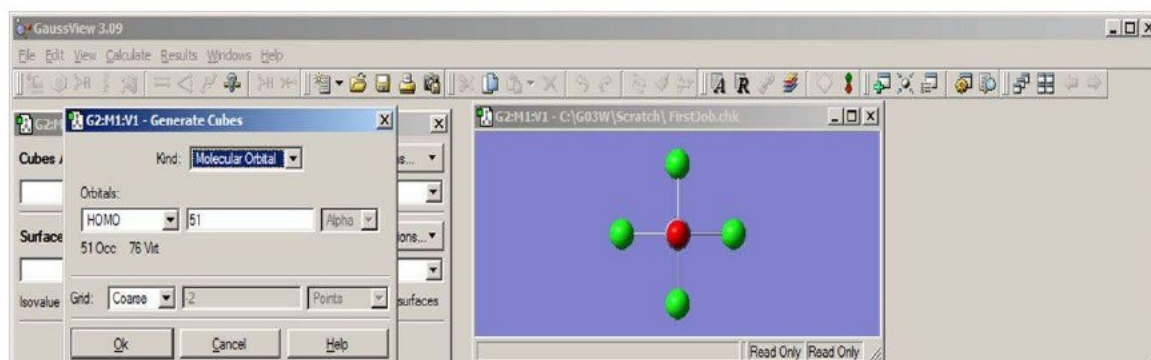


Sekarang, pindah ke program GaussView dan cari tahu bagaimana kita dapat mencetak orbital-orbital molekul. Pertama, buka GaussView atau ambil file untuk membuka perintah jika menjalankan penghitungan dalam mode GaussView. Kita dapat membuka berbagai variasi file yang berbeda, tetapi file yang dicari adalah file checkpoint Gaussian03W biner, yang mengandung informasi yang paling detail pada molekul yang saja dihitung:

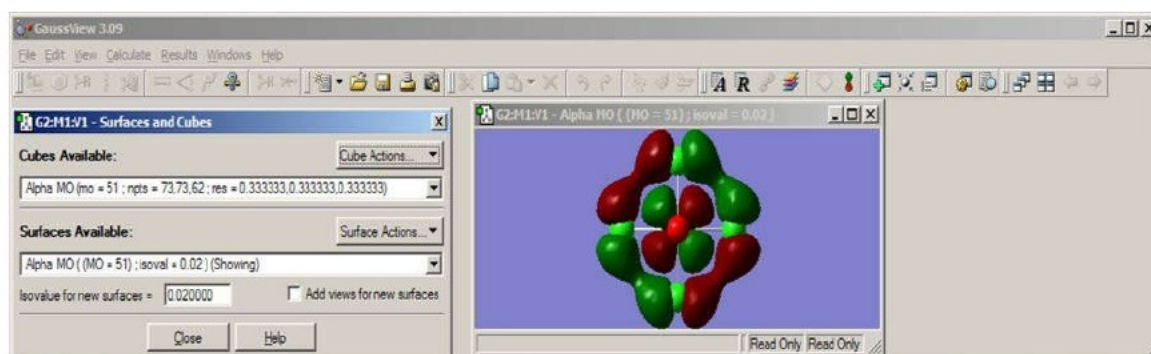
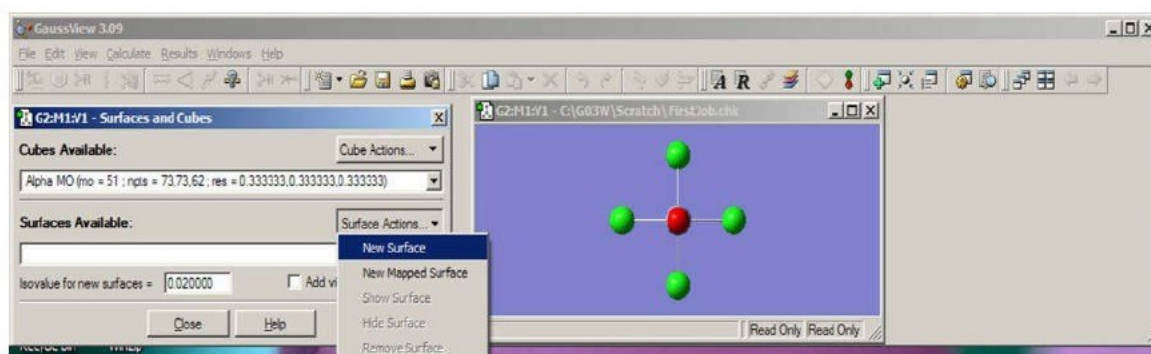


Kita dapat melihat energi akhir, struktur dan momen dipol dengan memilih menu “Results” dan meng-klik “Summary”:





Berikutnya, klik pada menu "Results" dan pilih "Surfaces". Kemudian dari menu "Surfaces" dan "Cubes" pilih menu pop-up "Cube Action" dan pindah ke "New Cube". Dalam menu "Generate Cubes" pilih HOMO (dari menu pop-up Orbitals) dan klik Ok. Ada 102 elektron dalam molekul dan semua orbital, baik yang dobel maupun kosong. Jadi jumlah orbital 51 adalah merepresentasikan HOMO. Sekarang rileks sejenak lagi dan menunggu sampai program cube.exe akan menurunkan suatu permukaan orbital.



Begitu permukaan orbital diturunkan, akan muncul pada baris "Cubes Available". Kemudian, gunakan menu pop-up "Surface Actions" dan pilih "New Surface". Suatu isosurface HOMO dari kompleks $[\text{CrOCl}_4]^{2-}$ akan muncul dalam jendela yang mengandung molekul. Kita akan lihat bahwa isosurface HOMO mengandung 2 warna untuk bagian positif dan negatif (hijau dan merah), yang merepresentasikan permukaan positif dan negatif. Pilihan warna untuk bagian positif atau negatif adalah hal biasa, maka tinggal memilih suatu warna untuk positif dan warna lain untuk negatif. Sekarang pilih perintah menyimpan gambar dari menu "File". Simpan gambar HOMO. Gantinya "solid grid" untuk isosurface, kita dapat juga menggunakan "mesh grid". Pilih menu "View", klik pada "Display Format", pilih tab "Surface" dan akhirnya pilih "mesh option". Hal ini akan mengubah "solid grid" menjadi "mesh grid" dalam isosurface HOMO. Kemudian, kembali ke menu pop-up "Surface Actions" dan klik pada button "Remove Surface". Ini akan menghapus HOMO dari kerangka molekuler. Ikuti prosedur yang sama, menurunkan dan menyimpan orbital-orbital LUMO dan LUMO+1. Dalam kasus terakhir, klik

pada “Orbital Number” dari menu pop-up “Orbitals” dan ketik 53 sebagai jumlah orbital. Sebagai tambahan, temukan bagian besar $d_{x^2-y^2}$ dan d_{z^2} . Sekaranglah waktunya menganalisis orbital HOMO, LUMO, dan LUMO+1. Orbital HOMO secara jelas mengandung orbital atom chrom d_{xy} dan empat atom chlor dalam bidang orbital p. Jelaslah, kita dapat melihat interaksi ikatan antar orbital atom chlor dan interaksi antibonding antara orbital chrom dan chlor. Lakukan observasi kualitatif yang sama pada orbital LUMO dan LUMO+1. Dengan melihat gambar, kita dapat mengestimasi bahwa kontribusi orbital atom d_{xy} chrom kedalam HOMO adalah sekitar 20%. Bagaimana kita dapat membuktikan atau kebalikannya tentang hal ini? Sederhana. Kita hanya butuh menggunakan program VMOdes untuk menghitung kontribusi atom chrom, chlor, dan oksigen kedalam orbital HOMO, LUMO, dan LUMO+1. Pertama, jalankan program [VMOdes](#) dan kenali programnya. Setelah tahu kegunaan VMOdes, susun file data.txt untuk kompleksnya:

```
5
1 Chrom, 1 36
1 Chrom d orbitals, 18 36
1 Cl, 37 112
1 Oxygen, 113 127
1 Total, 1 127
```

Berikutnya pindah ke file output dan potonglah 5 harga energi orbital yang pertama dari:

Molecular Orbital Coefficients

```
1 2 3 4 5
(A1)--O (B2)--O (E)--O (E)--O (A1)--O
EIGENVALUES -- -215.47484-101.16716-101.16716-101.16716-101.16716
1 1 Cr 1S 0.99639 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
2 2S -0.01195 0.00000 0.00000 0.00000 0.00002
```

ke:

Molecular Orbital Coefficients

```
1 2 3 4 5
(A1)--O (B2)--O (E)--O (E)--O (A1)--O
EIGENVALUES -- -215.4748 -101.1672 -101.1672 -101.1672 -101.1672
1 1 Cr 1S 0.99639 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
2 2S -0.01195 0.00000 0.00000 0.00000 0.00002
```

Sekarang memulai VMOdes dan menurunkan file output. Dapatkan komposisi orbital HOMO, LUMO, dan LUMO+1:

```
51 (B1)--O 3.722 81.4 81.4 18.6 0.0 100.0
52 (E)--V 6.840 74.4 67.7 12.2 13.4 100.0
53 (E)--V 6.840 74.4 67.7 12.2 13.4 100.0
```

Kita dapat dengan mudah melihat sekarang bahwa pemikiran awal kita sepenuhnya salah. Sesungguhnya, HOMO mengandung 81.4% orbital d_{xy} chrom! Lakukan analisis yang sama untuk orbital LUMO dan LUMO+1 seperti juga sebagian besar orbital $d_{x^2-y^2}$ dan d_{z^2} berpusat chrom.

Tugas Eksplorasi untuk Pendalaman

Kita baru saja menyelesaikan kerja lab pertama dengan Gaussian03W. Cobalah untuk mencoba beberapa molekul lain yang mengandung logam transisi. Contoh yang baik adalah paramagnetik $[\text{MoOCl}_4]^-$ (dalam simetri C_{4v}), dan Ferrocene diamagnetik (coba dua-duanya untuk simetri D_{5d} dan D_{5h} , yang merepresentasikan konformasi stagger dan eklips).

BAGIAN C: KONSEP DAN TEKNIK PENTING

BAB 1. PENGHITUNGAN ENERGI SINGLE POINT (SP)

Penghitungan energi suatu SP adalah suatu prediksi energi dan sifat-sifat yang berkaitan untuk suatu molekul dengan suatu **struktur geometri tertentu**. Frase *single point* adalah kunci, karena penghitungan ini dilakukan pada titik tunggal tertentu pada permukaan energi potensial (PES) untuk suatu molekul. Validitas hasil penghitungan ini tergantung pada dimilikinya struktur yang masuk-akal untuk suatu molekul sebagai suatu input.

Penghitungan energi SP dilakukan untuk berbagai maksud, meliputi:

1. mendapatkan informasi dasar tentang suatu molekul
2. sebagai suatu pemeriksaan konsistensi pada suatu geometri molekul yang digunakan sebagai **titik awal** untuk suatu optimasi
3. untuk menghitung harga energi sangat akurat dan sifat-sifat lainnya bagi suatu geometri teroptimasi pada level teori lebih rendah
4. ketika hanya hitungan yang dapat dilakukan untuk suatu sistem

Penghitungan energi SP dapat dilakukan pada setiap level teori dan dengan basis set kecil atau besar.

Contoh 1: Energi Single Point Formaldehida

Tujuan: Mengidentifikasi hasil utama yang diprediksi dengan penghitungan energi single point dengan melihat output penghitungan.

File input lengkapnya adalah

```
# RHF/6-31G(d) Pop=Full Test
```

```
Formaldehyde Single Point
```

```
0 1
C 0. 0. 0.
O 0. 1.22 0.
H .94 -.54 0.
H -.94 -.54 0.
```

Di sini kita memberi spesifikasi molekuler dalam koordinat Cartesian. Bagian route menentukan penghitungan energi single point pada level Hartree-Fock, menggunakan basis set 6-31G(d). Kita menentukan suatu penghitungan Hartree-Fock restricted (dengan huruf R sebelum kata kunci prosedur HF) karena molekulnya merupakan sistem tertutup (closed system). Kita juga memerlukan informasi tentang orbital molekuler yang dimasukkan dalam output Pop=Reg.

Geometri orientasi standar

Bagian ini menampilkan posisi atom-atom dalam molekul yang digunakan program dalam format koordinat Cartesian. Orientasi ini dipilih untuk efisiensi penghitungan maksimal dan sesuai dengan penempatan pusat muatan inti untuk molekul pada posisi asal. Kebanyakan sifat-sifat molekul dilaporkan dikaitkan dengan orientasi standar. Catat bahwa biasanya orientasi ini tidak sama dengan yang digunakan dalam input spesifikasi molekuler. Tampak dalam output berikut ini orientasi standar yang dihasilkan untuk formaldehida.

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	-0.542500
2	8	0	0.000000	0.000000	0.677500
3	1	0	0.000000	0.940000	-1.082500
4	1	0	0.000000	-0.940000	-1.082500

Molekul diposisikan dalam bidang YZ, dengan ikatan C=O berhimpit dengan sumbu Z.

Energi

Energi total sistem dihitung pada level Hartree-Fock diberikan pada output berikut:

```
SCF Done: E(RHF) = -113.863698436 A.U. after 6 cycles
```

Harga dalam hartrees (1 hartree = 627,51 kcal/mol, 1 kcal/mol = 4,1868 kJoule/mol). Tulisan 'after 6 cycles' adalah jumlah iterasi/putaran hitungan untuk mencapai konvergensi hitungan SCF. Ketika kita mendiskusikan energi energi dalam penelitian ini, umumnya kita akan menggunakan hartrees (atomic units, A.U.); sedang ketika kita mendiskusikan perbedaan energi, satuan kcal/mol akan lebih cocok (khususnya ketika membandingkan prediksi hitungan vs hasil eksperimen).

Dalam penghitungan energi level lebih tinggi, harga energi yang dihitung menggunakan prosedur lebih akurat akan muncul lebih rendah dibanding energi Hartree-Fock. Berikut ini ada output dari hitungan formaldehid pada level MP4 (RMP4 menggantikan RHF dalam bagian route:

```
#p rmp4(sdtq)/6-31g(d) pop=full test
```

Output:

```
E2= -0.3029540003D+00 EUMP2= -0.11416665769336D+03
```

Harga EUMP2 adalah energi prediksi pada level MP2 kurang lebih -114,16665769336 hartrees.

Berikut ini output energi dari hitungan MP4:

```
SCF Done: E(RHF) = -113.863703693 A.U. after 12 cycles
      Conv = 0.1662D-08 -V/T = 2.0031
      S**2 = 0.0000
```

MP4 (SDTQ)

=====

```
E3= -0.54087747D-02 EUMP3= -0.11417206647D+03
E4(DQ)= -0.38729364D-02 UMP4(DQ)= -0.11417593940D+03
E4(SDQ)= -0.84286865D-02 UMP4(SDQ)= -0.11418049515D+03
E4(SDTQ)= -0.18565296D-01 UMP4(SDTQ)= -0.11419063176D+03
VARIATIONAL ENERGIES WITH THE FIRST-ORDER WAVEFUNCTION:
E(VAR1)= -0.11414514829D+03 E(CISD,4)= -0.11415602041D+03
```

Perhatikan bahwa energi untuk semua metode level lebih rendah – HF, MP2, MP3, MP4(DQ) dan MP4(SDQ) – ditampilkan secara semuanya dalam hitungan MP4(SDTQ).

Orbital Molekul dan Energi orbital

Kata kunci Pop=Reg dalam bagian route meminta data orbital molekuler dimasukkan dalam output. Tampak pada bagian awal bagian analisis population.

Molecular Orbital Coefficients			1	2	3	4	5
			(A1) --O	(A1) --O	(A1) --O	(A1) --O	(B2) --O
EIGENVALUES	--		-20.58203	-11.33927	-1.39235	-0.87257	-0.69706
1	1	C 1S	0.00000	0.99566	-0.11063	-0.16261	0.00000
2		2S	0.00047	0.02675	0.20993	0.33994	0.00000
3		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.42032
5		2PZ	-0.00007	0.00065	0.17263	-0.18475	0.00000
6		3S	-0.00024	-0.00743	0.08058	0.31305	0.00000
7		3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
8		3PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.15769
9		3PZ	-0.00048	0.00135	-0.01158	-0.07978	0.00000
10		4XX	-0.00002	-0.00272	-0.01629	-0.01333	0.00000
11		4YY	-0.00006	-0.00202	-0.01364	0.03021	0.00000
12		4ZZ	-0.00075	-0.00124	0.03301	-0.00166	0.00000
13		4XY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14		4XZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15		4YZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01398
16	2	O 1S	0.99472	-0.00038	-0.19670	0.08887	0.00000
17		2S	0.02094	0.00025	0.44176	-0.20345	0.00000
18		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.32078
20		2PZ	-0.00153	-0.00029	-0.13526	-0.14181	0.00000
21		3S	0.00436	-0.00057	0.37893	-0.27033	0.00000
22		3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
23		3PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.17949
24		3PZ	0.00006	0.00108	-0.04713	-0.06784	0.00000

Kontribusi orbital atom untuk setiap atom dalam molekul diberikan untuk setiap orbital molekul. Dinomori sesuai urutan kenaikan energi (energi orbital molekul ditulis dalam baris yang dilabeli EIGENVALUES di depan koefisien orbital). Simetri orbital dan baik orbital berisi atau tidak berisi (yang sesungguhnya) tampak di bawah nomor orbital.

Ketika melihat koefisien orbital, apa yang paling penting adalah besar relatifnya terhadap yang lain dalam orbital (abaikan tandanya). Sebagai contoh, untuk orbital molekul pertama – energi terendah, carbon 2s dan 2pz, oksigen 1s, 2s, dan 2pz dan orbital 1s pada kedua hidrogen semuanya memiliki koefisien tidak nol. Tetapi besarnya koefisien 1s pada oksigen lebih lebih besar lagi dibanding lainnya, jadi orbital molekul ini pada dasarnya sesuai dengan orbital 1s oksigen. Begitu juga, komponen penting untuk orbital molekul kedua adalah orbital 1s dari atom carbon. Orbital HOMO dan LUMO dapat diidentifikasi dengan menemukan titik dimana huruf kode occupied/virtual dalam penandaan simetri berubah dari O ke V.

Berikut ini energi dan penandaan simetri untuk set orbital molekul berikutnya dari formaldehid

			(A1) --O	(B1) --O	(B2) --O	(B1) --V	(A1) --V
EIGENVALUES	--		-0.63916	-0.52290	-0.44043	0.13577	0.24838
1	1	C 1S	0.01957	0.00000	0.00000	0.00000	-0.12210
2		2S	-0.06111	0.00000	0.00000	0.00000	0.14892
3		2PX	0.00000	0.32484	0.00000	0.40261	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	-0.19770	0.00000	0.00000
5		2PZ	-0.37609	0.00000	0.00000	0.00000	-0.21094

Analisis ini menempatkan muatan negatif kecil pada atom oksigen dan membagi sama muatan positif antar tiga atom lainnya.

Analisis populasi Mulliken adalah skema bebas untuk menentukan muatan. Muatan atom – tidak seperti densitas elektron – bukanlah suatu mekanika kuantum yang teramati, dan tidak dapat diamati dengan jelas dari prinsip pertama (ab initio).

Untuk formaldehid, orbital molekul nomor 8 adalah HOMO, dan orbital molekul nomor 9 adalah LUMO. Dalam kasus ini, energi juga berubah tanda pada titik yang memisahkan orbital berisi dari orbital kosong.

Distribusi Muatan

Gaussian jib melakukan analisis populasi Mulliken, yaitu muatan total partisi antar atom dalam molekul. Berikut bagian output untuk formaldehid:

```
Total atomic charges:
      1
  1  C    0.129335
  2  O   -0.440414
  3  H    0.155539
  4  H    0.155539
Sum of Mulliken charges=  0.00000
```

Momen Dipol dan Multipol lebih tinggi

Gaussian juga memprediksi momen dipol dan momen multipol (sampai hexadecapole). Momen dipol adalah turunan pertama energi terhadap medan listrik terapan. Ini merupakan ukuran simetri dalam distribusi muatan molekuler, dan diberikan sebagai sebuah vektor tiga dimensi. Untuk hitungan Hartree-Fock, ini ekuivalen dengan harga ekspektasi X, Y dan Z yang harganya terdapat dalam output.

Berikut ini momen dipol, quadrupole dan hexadecapole untuk formaldehid:

```
Dipole moment (Debye):
  X=    0.0000  Y=    0.0000  Z=   -2.8449  Tot=    2.8449
Quadrupole moment (Debye-Ang):
  XX=  -11.5379  YY=  -11.3105  ZZ=  -11.8998
  XY=    0.0000  XZ=    0.0000  YZ=    0.0000
Octapole moment (Debye-Ang**2):
  XXX=    0.0000  YYY=    0.0000  ZZZ=    0.1545  XYY=    0.0000
  XXY=    0.0000  XXZ=    0.5584  XZZ=    0.0000  YZZ=    0.0000
  YYZ=   -0.5717  XYZ=    0.0000
Hexadecapole moment (Debye-Ang**3):
  XXXX=  -9.4355  YYYY=  -16.8048  ZZZZ=  -43.4462  XXXY=    0.0000
  XXXZ=    0.0000  YYXX=    0.0000  YYYZ=    0.0000  ZZZX=    0.0000
  ZZZY=    0.0000  XXYX=   -4.6582  XXZZ=   -8.7890  YYZZ=   -9.5538
  XXYZ=    0.0000  YYXZ=    0.0000  ZZXY=    0.0000
```

Momen dipol dibagi menjadi komponen X, Y dan Z. Dalam kasus ini momen dipol sepenuhnya sepanjang sumbu Z. Dengan mengacu pada orientasi standar molekul, kita menyadari bahwa ini menunjuk ke arah menjauh dari oksigen yang bermuatan negatif. Momen dipol diberikan dalam satuan debye.

Momen quadrupole memberi perkiraan order kedua distribusi elektron total, paling tidak menyediakan idea kasar tentang bentuknya. Sebagai contoh, komponen XX, YY dan ZZ sederhana menunjukkan distribusi ruang. Ini perkiraan untuk formaldehid. Salah satu komponen ini lebih besar secara signifikan dari pada yang lain yang menggambarkan pemanjangan sepanjang sumbu itu. Jika ada, komponen sumbu lain menggambarkan distorsi sumbu trans (uluran atau kompresi) elipsoid. Momen quadrupole (dan yang lebih tinggi) secara umum hanya penting ketika momen dipol adalah 0.

Cara lain untuk mendapatkan informasi tentang distribusi elektron adalah dengan menghitung polarisabilitas. Sifat ini tergantung pada turunan kedua energithd medan listrik.

Ringkasan input dan output

Pada bagian Test job not archived kita mendapatkan data input awal hitungan yang digabung dengan ringkasan output. Biasanya input berisi route section, title section, charge and multiplicity, dan molecule specification dan output ringkas paling tidak berisi energi total sistem, data lainnya tergantung pada perintah di bagian route section. Perhatikan bagian output formaldehid yang berhuruf tebal dan miring berikut:

```
Test job not archived.
1|1|UNPC-UNK|SP|RMP4SDTQ-FC|6-31G(d)|C1H2O1|PCUSER|31-Dec-2008|0||#P R
MP4(SDTQ)/6-31G(D) POP=FULL TEST|Formaldehyde Single Point||0,1|C|O,1
,1.22|H,1,1.08406642,2,119.87599269|H,1,1.08406642,2,119.87599269,3,18
0.,0||Version=x86-Win32-G98RevA.11.2|State=1-A1|HF=-113.8637037|MP2=-1
14.1666577|MP3=-114.1720665|MP4D=-114.1804401|MP4DQ=-114.1759394|MP4SD
Q=-114.1804952|MP4SDTQ=-114.1906318|RMSD=1.662e-009|PG=C02V [C2(C1O1),
SGV(H2)]||@
```

Waktu CPU dan Pemakaian Sumber lain

Gaussian melaporkan waktu CPU yang digunakan dan ukuran file coretannya sampai selesai.

```
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 35.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 18 Int= 0 D2E= 0 Chk= 5 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 98.
```

Contoh 2: Prediksi Sifat NMR Metana

Tujuan: memprediksi konstanta shielding NMR.

Tensor shielding NMR adalah sifat lain yang dapat dihitung dalam konteks hitungan energi single point. Hitungan tersebut diminta dengan memasukkan kata kunci NMR pada bagian route section untuk job. Inputnya adalah

```
#T RHF/6-31G(d) NMR Test
Methane NMR @ HF/6-31G(d) Geometry

0,1
C
H,1,R
H,1,R,2,109.471221
H,1,R,2,109.471221,3,120.,0
H,1,R,2,109.471221,3,-120.,0
Variables:
R=1.09349799
```

Kita akan menjalankan job ini pada metana pada level Hartree-Fock menggunakan basis 6-31G(d); spesifikasi molekuler kita merupakan hasil optimasi geometri menggunakan metode DFT B3LYP dengan basis set yang sama. Kombinasi ini mengacu pada Cheeseman dkk sebagai kimia model minimal yang direkomendasi untuk prediksi sifat NMR.

Berikut hasil prediksinya untuk atom carbon dalam metana

```
Calculating GIAO nuclear magnetic shielding tensors.
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
1 C Isotropic = 199.0521 Anisotropy = 0.0000
XX= 199.0521 YX= 0.0000 ZX= 0.0000
XY= 0.0000 YY= 199.0521 ZY= 0.0000
XZ= 0.0000 YZ= 0.0000 ZZ= 199.0521
Eigenvalues: 199.0521 199.0521 199.0521
```

Output memberi harga prediksi untuk setiap atom dalam molekul. Kita melihat harga prediksi untuk carbon kurang lebih 199,1 ppm.

Konstanta shielding dilaporkan dalam penelitian eksperimen biasanya relatif bergeser dari senyawa standar, seringkali menggunakan tetramethylsilane (TMS). Untuk membandingkan harga prediksi dengan hasil eksperimen, kita perlu menghitung harga shielding absolut untuk TMS, menggunakan kimia model yang tepat sama.

```
%Chk=TMS.chk
#T RHF/6-31G(d) NMR Test

NMR TMS

0 1
Si
C 1 R2
C 2 R3 1 A3
C 3 R4 2 A4 1 D4
C 4 R5 3 A5 2 D5
H 5 R6 4 A6 3 D6
H 6 R7 5 A7 4 D7
H 7 R8 6 A8 5 D8
H 8 R9 7 A9 6 D9
H 9 R10 8 A10 7 D10
H 10 R11 9 A11 8 D11
H 11 R12 10 A12 9 D12
H 12 R13 11 A13 10 D13
H 13 R14 12 A14 11 D14
H 14 R15 13 A15 12 D15
H 15 R16 14 A16 13 D16
H 16 R17 15 A17 14 D17

Variables:
R2 = 1.8800
R3 = 3.0706
R4 = 3.0695
R5 = 3.0710
R6 = 3.2658
R7 = 1.8172
R8 = 1.8181
R9 = 4.2794
R10 = 1.8172
R11 = 1.8181
R12 = 3.5667
R13 = 1.8172
R14 = 1.8181
R15 = 4.6942
R16 = 1.8172
R17 = 1.8181
A3 = 35.25
A4 = 59.99
A5 = 59.99
A6 = 61.95
A7 = 73.81
A8 = 59.99
A9 = 77.73
A10 = 55.18
A11 = 59.99
A12 = 100.12
A13 = 100.11
A14 = 59.99
A15 = 49.48
A16 = 78.83
A17 = 59.99
D4 = -35.30
D5 = 70.51
D6 = -93.28
D7 = 115.81
D8 = -113.44
D9 = 107.39
D10 = 39.22
D11 = 45.52
D12 = -45.56
D13 = -88.13
D14 = -45.52
D15 = 78.55
D16 = -120.15
D17 = 60.09
```

Output yang tampak untuk TMS adalah

SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
 2 C Isotropic = 195.2863 Anisotropy = 4.0919

Untuk memperoleh prediksi pergeseran atom carbon dalam metana, kita kurangkan harga absoutnya dari molekul standar/acuan, hasil prediksi pergeserannya adalah sebesar -3.7658 (195,2863 – 199,0521), harga kesesuaian masuk akal dengan harga eksperimen sebesar -7.0. Catat bahwa konvensi tanda untuk pergeseran: angka negatif menunjukkan bahwa ada lebih banyak shielding dalam molekul tertentu dari pada dalam molekul acuan, dan angka positif menunjukkan bahwa shielding lebih sedikit dari pada dalam molekul acuan.

Latihan 1:

Energi Single Point

Jalankan hitungan energi single point pada propena dan tentukan informasi berikut dari output:

- 1) Berapakah orientasi standar molekul? Dalam bidang apa letak kebanyakan atom ?
- 2) Berapakah prediksi energi Hartree-Fock ?
- 3) Berapakah besar dan arah moment dipol untuk propena?
- 4) Gambarkan sifat alamiah distribusi muatan prediksi?

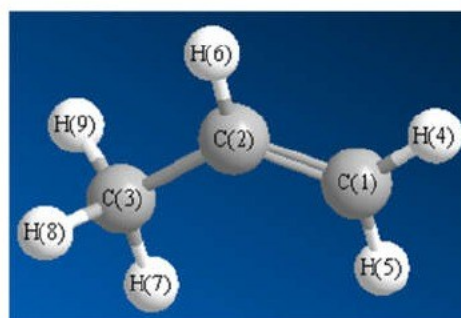
Gunakan basis set 6-31G(d) untuk hitungan.

Inputnya sebagai berikut:

```
#T RHF/6-31G(d) Test
```

```
Propene Single Point
```

```
0 1
C
C 1 R2
C 2 R3 1 A3
H 1 R4 2 A4 3 0.
H 1 R5 2 A5 3 180.
H 2 R6 1 A6 4 180.
H 3 R7 2 A7 1 180.
H 3 R8 2 A8 1 D8
H 3 R8 2 A8 1 -D8
Variables:
R2=1.34
R3=1.52
R4=1.08
R5=1.08
R6=1.08
R7=1.09
R8=1.09
A3=120.0
A4=120.0
A5=120.0
A6=120.0
A7=109.47117
A8=109.47117
D8=60.0
```



Ringkasan outputnya sebagai berikut:

```
*****
Gaussian 03: IA32W-G03RevC.01 3-Apr-2004
*****
```

```
-----
#T RHF/6-31G(d) Test
```

```
-----
Propene Single Point
```

```
-----
Standard orientation:
```

```
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type        X           Y           Z
```

```

-----
  1      6      0      1.273694      0.103415      0.000000
  2      6      0      0.000000      0.519712      0.000000
  3      6      0     -1.131346     -0.495403      0.000000
  4      1      0      1.496403     -0.953373      0.000000
  5      1      0      2.077545      0.824680      0.000000
  6      1      0     -0.222709      1.576500      0.000000
  7      1      0     -2.088089      0.026845      0.000000
  8      1      0     -1.058621     -1.120498      0.889981
  9      1      0     -1.058621     -1.120498     -0.889981
-----

Rotational constants (GHZ):      43.5351918      9.6001713      8.2770093
 57 basis functions,    108 primitive gaussians,    57 cartesian basis functions
 12 alpha electrons      12 beta electrons
nuclear repulsion energy      70.7860065842 Hartrees.
NAtoms=    9 NActive=    9 NUniq=    8 SFac= 1.34D+00 NatFMM=    60 Big=F
Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
ExpMin= 1.61D-01 ExpMax= 3.05D+03 ExpMxC= 4.57D+02 IAcc=1 IRadAn=    1 AccDes= 1.00D-06
HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn=    1 IDoV=1
ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
Initial guess orbital symmetries:
  Occupied (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A')
           (A') (A'')
  Virtual  (A'') (A') (A') (A') (A') (A'') (A') (A') (A') (A')
           (A') (A'') (A') (A'') (A') (A'') (A') (A') (A') (A'')
           (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A'') (A'')
           (A') (A') (A') (A') (A'') (A') (A'') (A') (A'') (A')
           (A') (A') (A') (A') (A')
The electronic state of the initial guess is 1-A'.
Warning! Cutoffs for single-point calculations used.
SCF Done: E(RHF) = -117.065692097      A.U. after    5 cycles
           Convrg =    0.5831D-04      -V/T =    2.0014
           S**2 =    0.0000
*****
      Population analysis using the SCF density.
*****
Orbital symmetries:
  Occupied (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A'') (A')
           (A') (A'')
  Virtual  (A'') (A') (A') (A') (A') (A'') (A') (A') (A') (A')
           (A') (A'') (A') (A'') (A') (A'') (A') (A') (A') (A'')
           (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A'') (A'')
           (A') (A') (A') (A'') (A') (A') (A'') (A') (A'') (A')
           (A') (A') (A') (A') (A')
The electronic state is 1-A'.
      Condensed to atoms (all electrons):
Mulliken atomic charges:
      1
  1 C   -0.388759
  2 C   -0.156384
  3 C   -0.507949
  4 H    0.170153
  5 H    0.173467
  6 H    0.184153
  7 H    0.165601
  8 H    0.179859
  9 H    0.179859
Sum of Mulliken charges=    0.00000
Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
      1
  1 C   -0.045139
  2 C    0.027768
  3 C    0.017371
  4 H    0.000000
  5 H    0.000000
  6 H    0.000000
  7 H    0.000000
  8 H    0.000000
  9 H    0.000000
Sum of Mulliken charges=    0.00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>=    194.3540
Charge=    0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
  X=   -0.3030   Y=   -0.0298   Z=    0.0000   Tot=    0.3045

Test job not archived.
1|1|UNPC-UNK|SP|RHF|6-31G(d)|C3H6|PCUSER|01-Jan-2009|0||#T RHF/6-31G(D
) TEST|Propene Single Point||0,1|C|C,1,1.34|C,2,1.52,1,120.|H,1,1.08,
2,120.,3,0.,0|H,1,1.08,2,120.,3,180.,0|H,2,1.08,1,120.,4,180.,0|H,3,1.

```

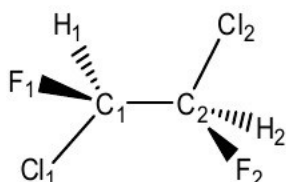
```

09,2,109.47122063,1,180.,0|H,3,1.09,2,109.47122063,1,60.,0|H,3,1.09,2,
109.47122063,1,-60.,0|Version=IA32W-G03RevC.01|State=1-A'|HF=-117.065
6921|RMSD=5.831e-005|Dipole=0.0481765,0.,0.1096878|PG=CS [SG(C3H4),X(H
2)]||@
*****

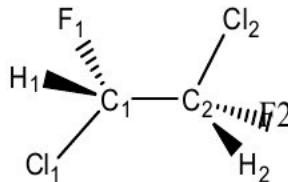
```

Latihan 2:

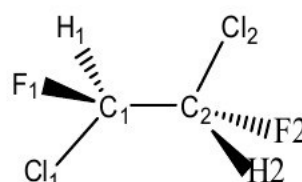
Energi Konformer 1,2-Dichloro-1,2-Difluoroethane:



RR



SS



meso

Susunlah daftar energi dan momen dipol untuk 3 stereoisomer 1,2-Dichloro-1,2-Difluoroethane (stoikiometri: CHFC1-CHFC1). Buatlah file inputnya dan jalankan berdasarkan output ringkas di bawah ini:

```

-----
#T RHF/6-31G(d) SP Test
-----

```

```

CHFC1-CHFC1 bentuk RR
-----

```

```

Symbolic Z-matrix:

```

```

Charge = 0 Multiplicity = 1

```

```

C
C      1      CC
Cl     1      CC1      2      CCCl
Cl     2      CC1      1      CCCl      3      180.      0
F      1      CF      2      CCF      4      -D1      0
H      1      CH      2      CCH      4      D2      0
F      2      CF      1      CCF      3      -D1      0
H      2      CH      1      CCH      3      D2      0

```

```

Variables:

```

```

CC      1.53
CC1     1.76
CF      1.37
CH      1.09
CCCl    109.4
CCF     109.5
CCH     109.6
D1      60.
D2      60.1

```

```

-----
Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J
-----
1 1 C
2 2 C 1 1.530000( 1)
3 3 Cl 1 1.760000( 2) 2 109.400( 8)
4 4 Cl 2 1.760000( 3) 1 109.400( 9) 3 180.000( 14) 0
5 5 F 1 1.370000( 4) 2 109.500( 10) 4 -60.000( 15) 0
6 6 H 1 1.090000( 5) 2 109.600( 11) 4 60.100( 16) 0
7 7 F 2 1.370000( 6) 1 109.500( 12) 3 -60.000( 17) 0
8 8 H 2 1.090000( 7) 1 109.600( 13) 3 60.100( 18) 0
-----

```

```

Distance matrix (angstroms):

```

```

1 2 3 4 5
1 C 0.000000
2 C 1.530000 0.000000
3 Cl 1.760000 2.688380 0.000000
4 Cl 2.688380 1.760000 4.278910 0.000000
5 F 1.370000 2.370060 2.565863 2.982368 0.000000
6 H 1.090000 2.155891 2.357470 2.874437 2.015109
7 F 2.370060 1.370000 2.982368 2.565863 2.764775
8 H 2.155891 1.090000 2.874437 2.357470 3.303141
6 7 8
6 7 8

```



```

6 H 0.000000
7 F 3.303141 0.000000
8 H 2.482226 2.015109 0.000000
Interatomic angles:
C2-C1-C13=109.4 C1-C2-C14=109.4 C2-C1-F5=109.5
C13-C1-F5=109.4925 C2-C1-H6=109.6 C13-C1-H6=109.3609
F5-C1-H6=109.4739 C1-C2-F7=109.5 C14-C2-F7=109.4925
C1-C2-H8=109.6 C14-C2-H8=109.3609 F7-C2-H8=109.4739
Framework group C2[X(C2H2C12F2)]
Deg. of freedom 10
Standard orientation:
-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
1 6 0 0.000000 0.765000 -0.278044
2 6 0 0.000000 -0.765000 -0.278044
3 17 0 -1.660072 1.349604 -0.278044
4 17 0 1.660072 -1.349604 -0.278044
5 9 0 0.645709 1.222315 0.840358
6 1 0 0.511868 1.130642 -1.168210
7 9 0 -0.645709 -1.222315 0.840358
8 1 0 -0.511868 -1.130642 -1.168210
-----
Rotational constants (GHZ): 4.3531284 1.3759141 1.2329759
Isotopes: C-12,C-12,C1-35,C1-35,F-19,H-1,F-19,H-1
102 basis functions 224 primitive gaussians
33 alpha electrons 33 beta electrons
nuclear repulsion energy 378.9071939109 Hartrees.
Projected CNDO Guess.
Initial guess orbital symmetries:
Occupied (A) (B) (A) (A) (A) (A) (A) (B) (B) (B) (B) (B)
(A) (B) (A) (B) (A) (B) (A) (B) (A) (A) (B) (A)
(B) (B) (A) (B) (A) (B) (B) (A) (A)
Virtual (B) (A) (A) (B) (B) (A) (B) (A) (A) (A) (A) (A)
(A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
(A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
(A) (A) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B)
(B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B)
(B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B) (B)
Warning! Cutoffs for single-point calculations used.
SCF Done: E(RHF) = -1194.71530112 A.U. after 7 cycles
Convrg = 0.1266D-04 -V/T = 2.0008
S**2 = 0.0000
*****
Population analysis using the SCF density.
*****
Orbital Symmetries:
Occupied (A) (B) (B) (A) (A) (B) (A) (B) (B) (A) (B) (A)
(A) (B) (A) (B) (A) (B) (A) (B) (A) (A) (B) (B)
(A) (B) (B) (A) (A) (B) (B) (A) (A)
Virtual (B) (A) (A) (B) (A) (B) (B) (A) (B) (B) (A) (B)
(A) (B) (A) (A) (A) (B) (B) (A) (B) (A) (B) (A)
(B) (A) (A) (B) (A) (B) (A) (B) (A) (A) (A) (B)
(B) (A) (B) (A) (B) (B) (A) (B) (A) (A) (B) (A)
(B) (A) (B) (A) (B) (B) (A) (A) (A) (B) (B) (A)
(B) (B) (A) (A) (B) (B) (A) (A) (B)
The electronic state is 1-A.
Total atomic charges:
1
1 C 0.142585
2 C 0.142585
3 C1 -0.016204
4 C1 -0.016204
5 F -0.358731
6 H 0.232350
7 F -0.358731
8 H 0.232350
Sum of Mulliken charges= 0.00000
Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
1
1 C 0.374935
2 C 0.374935
3 C1 -0.016204
4 C1 -0.016204
5 F -0.358731
6 H 0.000000
7 F -0.358731
8 H 0.000000

```

```
Sum of Mulliken charges= 0.00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>= 889.6922
Charge= 0.0000 electrons
Dipole moment (Debye):
  X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -2.8352 Tot= 2.8352
```

Test job not archived.

```
1|1|UNPC-UNK|SP|RHF|6-31G(d)|C2H2C12F2|PCUSER|02-Jan-2009|0||#T RHF/6-
31G(D) SP TEST||CHFC1-CHFC1 bentuk RR||0,1|C|1,1.53|C1,1,1.76,2,109.
4|C1,2,1.76,1,109.4,3,180.,0|F,1,1.37,2,109.5,4,-60.,0|H,1,1.09,2,109.
6,4,60.1,0|F,2,1.37,1,109.5,3,-60.,0|H,2,1.09,1,109.6,3,60.1,0||Versio
n=x86-Win32-G98RevA.11.2|State=1-A|HF=-1194.7153011|RMSD=1.266e-005|Di
pole=0.,1.1154359,0.|PG=C02 [X(C2H2C12F2)]||@
```

Lakukan hal serupa untuk bentuk SS dengan koordinat Cartesian :

Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)									
1	C								
2	C	1	1.530000(1)						
3	Cl	1	1.760000(2)	2	109.400(8)				
4	Cl	2	1.760000(3)	1	109.400(9)	3	180.000(14)		
5	F	1	1.370000(4)	2	109.500(10)	4	60.000(15)		
6	H	1	1.090000(5)	2	109.600(11)	4	-60.100(16)		
7	F	2	1.370000(6)	1	109.500(12)	3	60.000(17)		
8	H	2	1.090000(7)	1	109.600(13)	3	-60.100(18)		

Lakukan hal serupa juga untuk bentuk meso dengan koordinat Cartesian :

Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)									
1	C								
2	C	1	1.530000(1)						
3	Cl	1	1.760000(2)	2	109.400(8)				
4	Cl	2	1.760000(3)	1	109.400(9)	3	180.000(14)		
5	F	1	1.370000(4)	2	109.500(10)	4	-60.000(15)		
6	H	1	1.090000(5)	2	109.600(11)	4	60.100(16)		
7	F	2	1.370000(6)	1	109.500(12)	3	60.000(17)		
8	H	2	1.090000(7)	1	109.600(13)	3	-60.100(18)		

Gunakan proyeksi Newman untuk menentukan sudut dihedral yang tepat untuk fluor dan hidrogen sehingga dapat menyusun spesifikasi molekuler untuk bentuk SS dan meso dengan benar.

Latihan 3:

Hitungan Single point C₆₀, Fullerena, Buckyball.

Tujuan: Memprediksi energi C₆₀ dan melihat struktur orbital HOMO, diprediksi pada level HF dengan basis set 3-21G. Masukkan SCF=Tight dalam bagian route dari jobnya.

Berikut ini file inputnya:

```
%chk=buckyball.chk
%Mem=8MW
# HF/3-21G SCF=Tight Pop=Reg Test
```

Single point C60

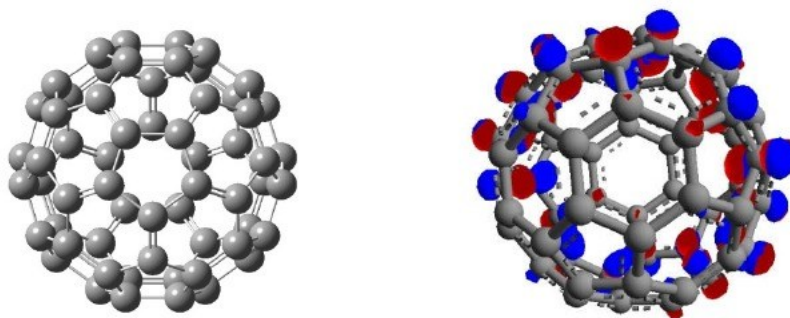
```
0 1
C 1.456000 -1.963000 0.695000
C -0.197000 2.278000 0.627000
C 0.552000 0.785000 -5.147000
C -0.580000 -3.557000 -2.394000
C 1.207000 1.811000 -4.425000
C 0.052000 -2.591000 -4.339000
C 2.560000 -1.544000 -0.054000
C -1.660000 2.871000 -2.505000
C 2.596000 -2.299000 -1.230000
C -2.506000 -1.836000 -0.021000
```

C	2.361000	1.523000	-3.691000
C	0.907000	2.696000	-0.122000
C	1.053000	0.334000	1.400000
C	-2.706000	1.231000	-3.659000
C	1.515000	-3.184000	-1.208000
C	1.206000	-2.880000	-3.605000
C	1.060000	-0.517000	-5.126000
C	-2.742000	1.986000	-2.483000
C	-0.124000	1.089000	1.392000
C	-3.020000	-0.517000	-0.043000
C	2.920000	-0.175000	-0.080000
C	2.098000	1.932000	-0.114000
C	2.992000	-1.695000	-2.447000
C	-3.065000	-0.138000	-3.632000
C	2.875000	0.204000	-3.670000
C	2.301000	-1.983000	-3.627000
C	-0.022000	-1.403000	-5.105000
C	-3.492000	0.030000	-1.239000
C	2.803000	1.724000	-1.303000
C	-1.352000	-2.125000	0.713000
C	-2.374000	0.496000	0.671000
C	2.170000	0.758000	0.642000
C	1.149000	3.033000	-2.523000
C	-1.602000	1.650000	-4.407000
C	-2.316000	-1.071000	-4.354000
C	2.229000	-0.810000	-4.383000
C	3.347000	-0.343000	-2.473000
C	-3.138000	1.382000	-1.265000
C	-1.205000	0.204000	1.414000
C	3.311000	0.422000	-1.283000
C	-0.603000	-3.058000	-0.010000
C	-2.447000	1.670000	-0.085000
C	-1.198000	-0.647000	-5.112000
C	2.325000	2.278000	-2.515000
C	-0.956000	2.664000	-3.694000
C	-2.243000	-2.245000	-3.598000
C	0.810000	-2.976000	-0.019000
C	-2.948000	-2.037000	-2.409000
C	-1.294000	-3.346000	-1.190000
C	-0.960000	3.163000	-1.309000
C	0.457000	2.745000	-3.703000
C	-1.351000	2.566000	-0.107000
C	-0.698000	-1.098000	1.435000
C	0.815000	-3.477000	-2.403000
C	-2.470000	-2.591000	-1.197000
C	-1.052000	-3.010000	-3.591000
C	-0.843000	0.704000	-5.138000
C	-3.455000	-0.735000	-2.430000
C	0.698000	-1.018000	1.426000
C	0.435000	3.243000	-1.318000

Energi prediksi yang diperoleh dapat dilihat dalam output berikut:

SCF Done: E(RHF) = -2259.04767389 A.U. after 15 cycles

Gambar orbital HOMO dapat dilihat di bawah kanan ini



Jika kita lupa memasukkan SCF=Tight dalam bagian Route dan kemampuan komputer tidak mencukupi, maka mungkin proses penghitungan pada Gaussian akan gagal.

Bandingkanlah waktu CPU dalam input yang memasukkan SCF=Tight dengan yang tidak. Lakukan juga untuk basis set yang semakin tinggi.!

Latihan 4:

Penghitungan Kestabilan SCF

Tujuan: Menguji hitungan kestabilan SCF. Suatu kestabilan hitungan menentukan apakah hitungan fungsi gelombang sistem molekul stabil atau tidak: dengan kata lain, apakah ada energi fungsi gelombang lebih rendah sesuai dengan penyelesaian lain yang berbeda untuk persamaan SCF. Jika fungsi gelombang tidak stabil, maka apapun hitungan yang dijalankan tidak dilakukan pada keadaan molekul yang diharapkan. Sebagai contoh, jika suatu hitungan kestabilan menunjukkan fungsi gelombang yang tidak stabil untuk suatu sistem yang dimodelkan pada keadaan ground state, maka hitungan pada kenyataannya tidak sesuai dengan keadaan ground state, dan suatu energi dibandingkan dengan kesimpulan lain pada keadaan ground state maka hasilnya tidak akan valid.

Kestabilan penyelesaian SCF untuk sistem yang tidak dikenal/belum diketahui harus selalu diuji. Pertimbangan kestabilan diterapkan dan dapat diujikan untuk hitungan menggunakan metode DFT juga.

Berikut ini kata kunci Gaussian yang akan dipakai:

- Stable : Menguji kestabilan hitungan penyelesaian SCF molekul. Hal ini menyangkut penentuan apakah ada suatu energi fungsi gelombang lebih rendah untuk suatu sistem, diperoleh dengan melonggarkan batasan yang ditempatkan padanya (misalnya membolehkan fungsi gelombang menjadi open shell atau mengurangi simetri orbital).
- Stable=opt : Uji kestabilan penyelesaian SCF dan reoptimasi fungsi gelombang sampai diperoleh penyelesaian energi lebih rendah jika suatu kestabilan diperoleh. Ketika kita menyebut optimasi fungsi gelombang, kita tidak mengacu kepada optimasi geometri, yang menempatkan konformasi energi terendah mendekati struktur molekul awal yang telah ditentukan. Memprediksi energi SCF melibatkan pencarian penyelesaian energi terendah untuk persamaan SCF. Hitungan kestabilan menjamin bahwa fungsi gelombang elektronik teroptimasi ini adalah minimal dalam ruang fungsi gelombang – dan bukan suatu saddle point – yang suatu proses yang terpisah sepenuhnya dari penempatan titik minimal atau titi pelana pada suatu permukaan energi potensial inti.

Untuk menggambarkan bagaimana hitungan kestabilan bekerja, kita akan menjalankan hitungan RFH berikut pada molekul oksigen:

```
#T RHF 6-31G(d) Stable Test

Oxygen Stability: RHF on singlet (!!)

O 1
O
O 1 R

R 1.22

--Link1--
#T UHF 6-31G(d) Stable Test
```


Oxygen UHF Triplet

```
O 3
O
O 1 R
R 1.22
```

Kita dapat yakin bahwa fungsi gelombang RHF untuk molekul oksigen adalah tidak stabil, karena kita tahu keadaan dasar (ground state) molekul adalah triplet. Output dari hitungan kestabilan menguatkan hal ini:

The wavefunction has an RHF -> UHF instability.

Hal ini mengindikasikan bahwa ada fungsi gelombang UHF yang memiliki energi lebih rendah dari pada fungsi gelombang RHF, sesuai dengan perkiraan dalam kasus ini. Catat bahwa ketidakstabilan dapat menjadi berbagai tipe yang berbeda. Jenis yang paling umum adalah :

- Fungsi gelombang energi terbawah adalah singlet, tetapi bukan suatu closed shell singlet (misalnya biradikal). Ini adalah ketidakstabilan RHF menjadi UHF.
- Ada keadaan triplet yang lebih rendah dari pada singlet. Ini adalah ketidakstabilan RHF menjadi UHF.
- Ada lebih dari satu penyelesaian persamaan SCF untuk sistem, dan prosedur hitungan sampai pada suatu penyelesaian yang tidak minimal (sering sebuah saddle point dalam ruang fungsi gelombang). Hal ini mengindikasikan ketidakstabilan RHF menjadi RHF atau UHF menjadi UHF, tergantung pada tipe fungsi gelombang.

Jalankan hitungan kestabilan pada keadaan dasar triplet dari molekul oksigen. Berapakah perbedaan antara keadaan dasar dengan keadaan singlet.?

Begitu kita selesai hitungan pertama, rancang dan jalankan hitungan yang akan menentukan keadaan energi elektronik terendah untuk ozon. Gunakan geometri eksperimental: panjang ikatan O – O = 1,272 Å, sudut ikatan O – O – O = 116,8°.

File inputnya sebagai berikut:

```
#T RHF/6-31+G(D) Stable=Opt Test

Ozone Stability

0,1
O
O,1,1.272
O,2,1.272,1,116.8

--Link1--
#T UHF/6-31+G(D) Stable=Opt Test

Ozone UHF

0,1
O
O,1,1.272
O,2,1.272,1,116.8

--Link1--
#T UHF/6-31+G(D) Guess=Mix Stable=Opt Test

Ozone UHF Guess=Mix

0,1
O
O,1,1.272
```

0,2,1.272,1,116.8

Output menunjukkan bahwa hitungan Stable mengindikasikan fungsi gelombang UHF terhitung untuk molekul oksigen triplet adalah stabil:

The wavefunction is stable under the perturbations considered.

Energi prediksi yang muncul dalam bagian ringkasan SCF melebihi output analisis kestabilan yaitu

SCF Done: E(UHF) = -149.612664370 A.U. after 10 cycles

kurang lebih 0,085310986 hartree lebih rendah dibanding fungsi gelombang RHF sebesar

SCF Done: E(RHF) = -149.527352714 A.U. after 9 cycles

Karena kita mengetahui molekul oksigen adalah triplet, maka seharusnya kita menjalankan hitungan sebagai hitungan open shell.

Ozone adalah singlet tetapi memiliki suatu struktur elektronik yang tidak umum, karena itu sering sulit untuk memodelkan. Hitungan RHF Stable=Opt menemukan suatu kestabilan RHF $\rightarrow$ UHF, dan reoptimasi fungsi gelombang mengarah pada penyelesaian UHF dengan energi sebesar

SCF Done: E(UHF) = -224.341434740 A.U. after 24 cycles

Pada titik ini, diharapkan hitungan UHF akan cukup. Tetapi ketika jalankan hitungan UHF Stable=Opt, fungsi gelombang prediksi ditemukan tidak stabil lagi.

The wavefunction has an internal instability

Reoptimasi fungsi gelombang mengarah lagi ke keadaan energi elektronik lebih rendah seperti ditemukan dengan hitungan RHF. Bahkan untuk suatu hitungan UHF, penting memodifikasi konfigurasi elektronik untuk menentukan keadaan dasar ozon yang benar. Hal ini tidak mengherankan karakter biradikal ozon sebagai hasil penggabungan orbital π berisi tunggal pada atom oksigen terminal.

Untuk menentukan keadaan elektronik yang benar, hitungan ozon harus dijalankan sebagai hitungan tidak tertutup, dan kata kunci Guess=Mix harus dimasukkan. Kata kunci ini menjelaskan program untuk mencampur HOMO dan LUMO dengan fungsi gelombang dalam usaha meleburkan α - β dan simetris ruang. Menjalankan hitungan UHF Guess=Mix Stable menegaskan bahwa hasil fungsi gelombang adalah stabil, dan memprediksi energi yang sama (-224.34143 hartrees) seperti hitungan Stable=Opt sebelumnya.

Keadaan elektronik spesifik dapat juga ditentukan menggunakan kata kunci Guess=Alter, untuk mendesain secara eksplisit kepemilikan orbital.

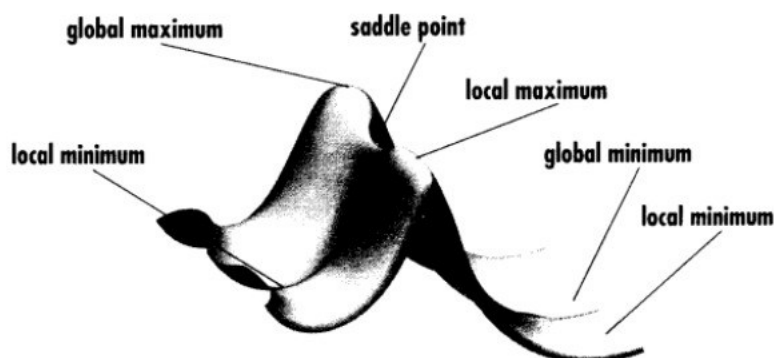
Sebagai catatan akhir, menyadari bahwa hitungan HF yang menjalankan basis set kecil seringkali lebih cenderung mendapatkan penyelesaian SCF tidak stabil daripada hitungan yang lebih besar. Kadang-kadang hal ini sebagai suatu hasil kontaminasi spin; dalam kasus lain, pengabaian korelasi elektron pada asalnya. Sistem molekuler yang sama dapat atau tidak dapat mengarah ke suatu ketidakstabilan ketika dimodelkan dengan basis set lebih besar atau metode lebih akurat seperti DFT. Meskipun begitu, fungsi gelombang harus tetap dicek untuk kestabilan dengan opsi SCF=Stable.

BAB 2. OPTIMASI GEOMETRI

Penghitungan energi biasanya dilakukan untuk suatu sistem molekuler yang memiliki suatu struktur geometri spesifik. Kita sudah ketahui bahwa perubahan pada struktur molekul biasanya menghasilkan perbedaan dalam harga energi dan sifat-sifat lain. Cara energi suatu sistem molekul bervariasi terhadap perubahan kecil dalam strukturnya ditentukan oleh permukaan energi potensial-nya (PES). Suatu PES adalah rumusan matematik yang menghubungkan struktur molekul dan energi yang dihasilkan. Untuk molekul diatomik terdapat plot 2 dimensi dengan pemisahan antar inti pada sumbu X dan energi pada panjang ikatan itu pada sumbu Y, menghasilkan suatu kurva. Untuk sistem yang lebih besar, permukaan memiliki dimensi sebanyak derajat kebebasan dalam molekul.

Permukaan Energi Potensial

Suatu PES sering digambarkan seperti gambar di bawah ini. Macam gambar ini hanya memperhatikan 2 derajat kebebasan dalam molekul, dan menggambarkan energi di atas bidang yang didefinisikan, membuat suatu permukaan yang tepat. Suatu titik berkaitan dengan harga tertentu dari dua variabel struktur – dan itu merepresentasikan suatu struktur molekul tertentu – dengan tinggi permukaan pada titik itu sesuai dengan energi struktur itu.



Ada tiga *minima* pada permukaan potensial. Suatu *Minimum* adalah bagian bawah lembah pada permukaan potensial. Dari titik seperti itu, gerakan dalam suatu arah – metapor fisik yang sesuai yang mengubah struktur sedikit – mengarah ke energi lebih tinggi. Suatu *Minimum* dapat menjadi *minimum lokal*, berarti bahwa ini titik terendah dalam beberapa daerah terbatas dari permukaan potensial, atau ini akan menjadi *minimum global*, titik energi terendah dimanapun pada permukaan potensial. *Minima* terjadi pada struktur kesetimbangan sistem, dengan minima berbeda sesuai dengan konformasi berbeda atau isomer struktur dalam kasus molekul tunggal, atau molekul reaktan dan produk dalam kasus sistem multikomponen.

Puncak-puncak dan bukit-bukit sesuai dengan maksima pada permukaan energi potensial. Suatu puncak adalah maksimum dalam semua arah (yaitu keduanya sepanjang dan melintas bukit). Suatu titik rendah sepanjang bukit – suatu gunung melintang dalam metapor topografik – adalah suatu minimum lokal dalam satu arah (sepanjang bukit), dan suatu maksimum dalam arah lain. Suatu titik yang maksimum dalam satu arah dan suatu minimum dalam arah lain (atau dalam semua arah yang lain dalam kasus permukaan potensial dimensi yang lebih besar) disebut *saddle point* (titik pelana, sesuai bentuknya). Sebagai contoh, titik pelana dalam diagram adalah suatu minimum sepanjang bukitnya dan suatu maksimum sepanjang garis yang menghubungkan minima pada sisi lain bukit. Suatu titik pelana sesuai dengan suatu struktur transisi yang menghubungkan dua struktur kesetimbangan.

Menemukan Minima

Optimasi geometri biasanya berusaha untuk menemukan minima pada permukaan energi potensial, dengan demikian memprediksi struktur kesetimbangan dari sistem molekuler. Optimasi dapat juga menemukan struktur transisi. Tetapi, dalam bagian ini fokus pokoknya pada optimasi menuju minima. Optimasi menuju minima disebut **minimisasi**.

Pada titik minima dan pelana, turunan pertama energi (gradient/kemiringan) sama dengan nol. Karena *gradient* adalah negatif gaya-gaya, gaya-gaya itu juga berharga nol pada suatu titik. Suatu titik pada permukaan energi potensial dimana gaya-gaya berharga nol disebut suatu *stationary point* (titik diam/seimbang). Semua optimasi yang sukses menemukan suatu titik seimbang, meski tidak selalu sesuatu yang diharapkan.

Suatu optimasi geometri bermula pada struktur molekul yang ditentukan sebagai input-nya, dan bertahap sepanjang permukaan energi potensial. Optimasi menghitung energi dan *gradient* pada titik itu, dan kemudian menentukan sejauh mana dan dalam arah yang mana untuk membuat step berikutnya. *Gradient* mengindikasikan arah sepanjang permukaan dimana energi berkurang paling cepat dari titik terkait yang ada sebagaimana kecuraman *slope* itu.

Kebanyakan algoritma optimasi juga mengestimasi atau menghitung harga turunan kedua energi terhadap koordinat molekuler, pembaruan matrik konstanta gaya (dikenal sebagai *hessian*). Konstanta-konstanta gaya ini menentukan lengkungan permukaan pada titik tersebut, memberikan informasi tambahan yang berguna untuk menentukan step berikutnya.

Kriteria Konvergensi

Suatu optimasi selesai jika telah konvergen: pada dasarnya ketika gaya-gaya berharga nol, tahap berikutnya sangat kecil, di bawah harga yang telah ditetapkan lebih dulu oleh algoritma, dan beberapa kondisi yang lain telah terpenuhi. Beberapa kriteria konvergen yang digunakan *Gaussian* adalah

- ✓ Gaya-gaya harus berharga nol. Khususnya komponen maksimum gaya harus di bawah harga *cutoff* (penggalan) = 0,00045 (diinterpretasi sebagai 0)
- ✓ *Root Mean Square* (rms) gaya-gaya harus berharga nol (di bawah toleransi terdefinisi 0,0003)
- ✓ Jarak terhitung untuk tahap berikutnya harus lebih kecil daripada harga *cutoff* yang telah ditentukan 0,0018 (lagi, berarti pada dasarnya sama dengan nol)
- ✓ RMS jarak step berikutnya harus juga lebih kecil daripada harga *cutoff* 0,0012.

Perhatikan bahwa perubahan energi diantara 2 titik bukanlah kriteria eksplisit/jelas untuk konvergensi. Hal ini terlihat dalam uji ukuran step berikutnya, karena harga step kecil mendekati suatu minimum biasanya akan menghasilkan perubahan energi yang kecil.

Adanya empat kriteria konvergensi yang nyata mencegah suatu identifikasi minimum yang prematur/pradini. Sebagai contoh, secara umum, mendekati lembah datar pada permukaan energi potensial, gaya-gaya mungkin menjadi mendekati nol (dalam toleransi) sedangkan step terhitung tetap cukup besar selagi optimasi menuju bagian paling bawah dari lembah kurva. Atau, dalam daerah yang sangat curam, ukuran step dapat menjadi sangat kecil sedangkan gaya-gaya tetap cukup besar. Pengecekan harga rms untuk hal tertentu juga menjaga terhadap harga toleransi yang jelek untuk suatu kriteria yang mengarah ke prediksi minimum yang salah.

Ada satu perkecualian kriteria yang bisa dilihat, dirancang untuk membantu dalam hal optimasi molekul besar. Ketika gaya-gaya besarnya pangkat 2 lebih kecil daripada harga *cutoff* (yaitu 1/100 harga batas), maka geometri dipandang konvergen sekalipun jaraknya lebih besar daripada harga *cutoff*. Kriteria ini dipakai pada permukaan energi potensial yang sangat datar mendekati minimum, umumnya untuk molekul besar.

Persiapan Input Optimasi Geometri

Kata-kunci Opt dalam bagian Route diperlukan untuk optimasi geometri, penggunaan basis set dan level teori ditentukan oleh kata-kunci lainnya.

Dalam *Gaussian*, spesifikasi molekul untuk optimasi geometri dapat diberikan dalam suatu format yang diinginkan: koordinat Cartesian, Z-matrik, atau campuran keduanya. Job optimasi geometri akan menghasilkan struktur sistem yang teroptimasi sebagai outputnya. Sebelum itu, persyaratan untuk spesifikasi molekuler optimasi geometri harus dipenuhi.

Contoh 3: Optimasi Etilena

Etilena adalah molekul yang sangat simetrik. Berikut file input optimasi dalam geometri:

```
#T RHF/6-31G(d) Opt Test

Ethylene Geometry Optimization

0 1
C
C 1 CC
H 1 CH 2 HCC
H 1 CH 2 HCC 3 180.
H 2 CH 1 HCC 3 180.
H 2 CH 1 HCC 4 180.
    Variables:
CC=1.31
CH=1.07
HCC=121.5
```

Harga 180° untuk tiga sudut dihidral menentukan molekul dalam orientasi planar.

Menguji Output Optimasi

Kita lihat output optimasi etilena. Setelah beberapa awalan output dari porsi setup job optimasi, Gaussian menampilkan suatu bagian seperti berikut setiap step (tidak muncul jika menggunakan #T):

```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Internal Forces: Max      0.000083925 RMS      0.000044663
Search for a local minimum.
Step number   3 out of a maximum of  25

.....
Variable      Old X      -DE/DX      Delta X      Delta X      Delta X      New X
              (Linear)    (Quad)    (Total)
R1            2.48881    -0.00008    -0.00013    -0.00001    -0.00014    2.48867
R2            2.03337    -0.00003    -0.00004    -0.00003    -0.00007    2.03330

.....
Item          Value      Threshold  Converged?
Maximum Force 0.000084    0.000450    YES
RMS Force     0.000045    0.000300    YES
Maximum Displacement 0.000374    0.001800    YES
RMS Displacement 0.000269    0.001200    YES
Predicted change in Energy=-7.939220D-08
.....
```

‘Maximum displacement’ adalah perubahan terbesar suatu koordinat dalam struktur molekul. Kolom ‘threshold’ menunjukkan harga ‘cutoff’ untuk setiap kriteria. Struktur baru diturunkan pada step ini sesuai output ini.

Ketika empat harga dalam kolom ‘Converged? Berisi YES maka optimasi selesai dan memusat, barangkali minimum lokal. Untuk optimasi etilena, konvergensi terjadi setelah 3 step. Setelah setiap step selesai, hitungan energi single point menyusul pada titik baru pada permukaan energi potensial, menghasilkan output normal untuk suatu hitungan. Ketika optimasi memusat (konvergen), maka diketahui struktur tersebut adalah final dan karena itu berakhirilah hitungan pada titik itu. Oleh karena itu energi struktur teroptimasi ditemukan dalam komputasi energi single point untuk step sebelumnya – dengan kata lain, hasilnya muncul sebelum uji konvergensi berhasil dalam output.

Berikut ini energi prediksi untuk etilena:

SCF Done: E(RHF) = -78.0317180626 A.U. after 6 cycles

Hitungan energi single point harus dijalankan dari struktur teroptimasi. Energi etilena ini sesuai dengan titik stasioner pada permukaan energi potensial. Dalam kasus ini terjadi ketika minimum.

Struktur teroptimasi final muncul setelah uji konvergensi final:

-- Stationary point found.

! Optimized Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.317	-DE/DX = -0.0001	!
! R2	R(1,3)	1.076	-DE/DX = 0.	!
! R3	R(1,4)	1.076	-DE/DX = 0.	!
! R4	R(2,5)	1.076	-DE/DX = 0.	!
! R5	R(2,6)	1.076	-DE/DX = 0.	!
! A1	A(2,1,3)	121.7952	-DE/DX = 0.	!
! A2	A(2,1,4)	121.7952	-DE/DX = 0.	!
! A3	A(3,1,4)	116.4096	-DE/DX = -0.0001	!
! A4	A(1,2,5)	121.7952	-DE/DX = 0.	!
! A5	A(1,2,6)	121.7952	-DE/DX = 0.	!
! A6	A(5,2,6)	116.4096	-DE/DX = -0.0001	!
! D1	D(3,1,2,5)	180.	-DE/DX = 0.	!
! D2	D(3,1,2,6)	0.	-DE/DX = 0.	!
! D3	D(4,1,2,5)	0.	-DE/DX = 0.	!
! D4	D(4,1,2,6)	180.	-DE/DX = 0.	!

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.658510
2	6	0	0.000000	0.000000	-0.658510
3	1	0	0.000000	0.914545	1.225447
4	1	0	0.000000	-0.914545	1.225447
5	1	0	0.000000	-0.914545	-1.225447
6	1	0	0.000000	0.914545	-1.225447

‘Optimized Parameters’ adalah panjang ikatan teroptimasi (dinamai Rn), sudut ikatan (An) dan sudut dihedral (Dn) untuk struktur teroptimasi. Nomor atom yang dipakai ada dalam kurung. Atom dalam molekul dinomori menurut urutan dalam bagian spesifikasi molekul. Nomor pusat ini juga muncul dalam koordinat Cartesian untuk ungkapan struktur teroptimasi dalam orientasi standar yang mengikuti daftar parameter teroptimasi.

Dalam contoh ini, 2 panjang ikatan hanya berubah sedikit ketika sudut ikatan C-C-H meningkat sekitar 0,3 derajat. Bagian lain file output menampilkan analisis populasi, orbital molekul (jika diminta dengan Pop=Reg) dan perubahan atomik dan momen dipol untuk struktur teroptimasi.

Latihan 5:

Bandingkan panjang ikatan dan sudut ikatan antara etilena dengan fluoroetilena!

Menemukan struktur transisi

Fasilitas optimasi dapat digunakan untuk menemukan struktur transisi sebagai struktur keadaan dasar karena keduanya sesuai dengan titik seimbang pada permukaan energi potensial. Tetapi penemuan secara langsung suatu struktur transisi yang diinginkan dengan menentukan suatu perkiraan yang masuk akal merupakan tantangan dalam banyak kasus.

Gaussian memasukkan fasilitas untuk penurunan secara otomatis suatu struktur awal untuk optimasi keadaan transisi berdasarkan reaktan dan produk dimana struktur transisi berhubungan, dikenal sebagai metode STQN. Prosedur ini diminta dengan opsi QST2 pada kata-kunci Opt. File input yang menggunakan opsi ini akan memasukkan dua judul dan spesifikasi molekuler. Fasilitas menurunkan suatu perkiraan untuk struktur transisi yang merupakan pertengahan antara reaktan dan produk, dalam istilah koordinat internal yang berlebihan.

Contoh 4: Optimasi keadaan transisi

Optimasi struktur transisi reaksi $\text{H}_3\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{COH}$ (reaksi pergeseran 1,2 hidrogen sederhana). Kita tentukan hitungan UHF (open shell) karena sistem molekul adalah suatu doublet. File inputnya sebagai berikut:

```
#T UHF/6-31G(d) Opt=QST2
```

```
H3CO --> H2COH Reactants
```

```
0,2
```

```
C
```

```
O 1 1.48
```

```
H 1 R 2 A
```

```
H 1 1.08 2 110. 3 120.
```

```
H 1 1.08 2 110. 3 -120.
```

```
R=1.08
```

```
A=110.
```

```
H3CO --> H2COH Reactants
```

```
0,2
```

```
C
```

```
O 1 1.48
```

```
H 1 R 2 A
```

```
H 1 1.08 2 110. 3 120.
```

```
H 1 1.08 2 110. 3 -120.
```

```
R=1.9
```

```
A=30.
```

Fasilitas STQN meminta atom yang bersangkutan muncul dalam urutan sama dengan dua spesifikasi molekul (tidak ada masalah baik reaktan atau produk yang muncul pertama). Tetapi ikatan dalam dua struktur tidak perlu sama.

Dalam struktur transisi prediksi, atom hidrogen terikat lemah dengan kedua atom karbon dan oksigen:

		Distance matrix (angstroms):				
		C	O	H	H	H
1	C	0.000000				
2	O	1.367509	0.000000			
3	H	1.277596	1.186183	0.000000		
4	H	1.078141	2.093325	2.014062	0.000000	
5	H	1.078141	2.093325	2.014062	1.852283	0.000000

Untuk banyak kasus yang rumit, *Gaussian* juga melengkapi opsi QST3 untuk OPT, yang mengoptimasi suatu struktur keadaan transisi didasarkan pada reaktan, produk dan dugaan yang diajukan untuk sgeometri truktur transisi.

Penanganan Kasus Optimasi Rumit

Ada beberapa sistem dengan prosedur optimasi standar tidak dapat berhasil dengan baik. Problem umum dalam banyak kasus rumit adalah konstanta gaya yang diestimasi oleh prosedur optimasi berbeda harga dengan harga yang sebenarnya. Secara standar, optimasi geometri bermula dengan suatu perkiraan awal untuk turunan matrik kedua yang diturunkan dari suatu medan gaya valensi sederhana. Matrik perkiraan diperbaiki pada setiap step optimasi menggunakan turunan pertama yg dihitung.;

Ketika perkiraan awal ini tidak baik, maka diperlukan cara yang lebih rumit lagi untuk menurunkan konstanta gaya. Hal ini penting khususnya untuk optimasi keadaan transisi. *Gaussian* menyediakan berbagai variasi cara untuk menurunkannya.

- Opt=ReadFC Membaca konstanta gaya awal dari file *checkpoint* yang dibuat oleh penghitungan frekuensi (biasanya menggunakan level teori lebih rendah dan basis set yang lebih kecil), lebih baik daripada mengestimasi. Pilihan ini dapat membantu untuk mengawali suatu optimasi yang salah dalam arah yang benar. Pilihan ini juga akan meminta agar baris %Chk=*filename* mendahului bagian *route* input, menetapkan nama file *checkpoint*.
- Opt=CalcFC Menghitung konstanta gaya pada titik awal menggunakan metode dan basis set yang sama untuk optimasi sendiri.
- Opt=CalcAll Menghitung konstanta gaya pada setiap titik dalam optimasi. Ini prosedur yang mahal dan hanya diperlukan dalam situasi drastis.

Memasukkan ReadFC juga berguna kapan saja telah siap melakukan penghitungan frekuensi pada level teori rendah. Ketika mendapat kasus rumit dan tidak dimiliki job frekuensi sebelumnya, maka CalcFC adalah baik sebagai pilihan pertama. CalcAll seharusnya dicadangkan untuk lingkungan yang paling drastis.

Kadang-kadang suatu optimasi perlu step lebih banyak daripada prosedur standar. Kita dapat menambah jumlah step maksimum dengan opsi MaxCycle ke kata-kunci Opt.

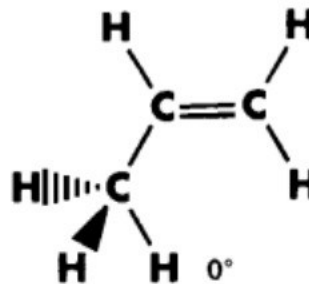
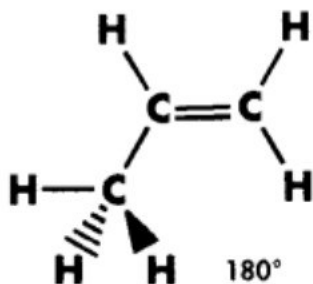
Jika file *checkpoint* sudah disimpan, maka mungkin juga me-restart optimasi gagal, menggunakan kata-kunci Opt=Restart.

Jika suatu optimasi keluar dari step, jangan mengasumsi secara buta bahwa menambah jumlah step akan memperbaiki masalah. Ujilah output dan tentukan apakah optimasi ada kemajuan atau tidak.

Latihan 6:

Optimasi Konformer Propena

Lakukan optimasi geometri untuk dua konformer propena, dimana sudut dihedral C-C-C-H adalah 180° (kiri) atau 0° (kanan). Apa perbedaan antara dua geometri teroptimasi itu?



Gunakan file input berikut ini untuk sudut dihedral 180° :

```
#T RHF/6-31G(d) FOpt Test

Propene CCCH=180 RHF/6-31G(d) Optimization

0 1
C
C 1 R2
C 2 R3 1 A3
H 1 R4 2 A4 3 0.
H 1 R5 2 A5 3 180.
H 2 R6 1 A6 4 180.
H 3 R7 2 A7 1 180.
H 3 R8 2 A8 1 D8
H 3 R8 2 A8 1 -D8
  Variables:
R2=1.34
R3=1.52
R4=1.079
R5=1.081
R6=1.080
R7=1.089
R8=1.091
A3=120.01
A4=120.02
A5=120.03
A6=120.04
A7=109.469
A8=109.471
D8=60.0
```

Gunakan file input berikut ini untuk sudut dihedral 0° :

```
#T RHF/6-31G(d) Opt Test

Propene CCCH=0 RHF/6-31G(d) Optimization
```

```

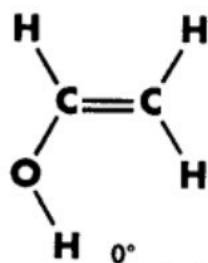
0 1
C
C 1 R2
C 2 R3 1 A3
H 1 R4 2 A4 3 0.
H 1 R5 2 A5 3 180.
H 2 R6 1 A6 4 180.
H 3 R7 2 A7 1 0.
H 3 R8 2 A8 1 D8
H 3 R8 2 A8 1 -D8
Variables:
R2=1.34
R3=1.52
R4=1.079
R5=1.081
R6=1.080
R7=1.089
R8=1.091
A3=120.01
A4=120.02
A5=120.03
A6=120.04
A7=109.469
A8=109.471
D8=120.0

```

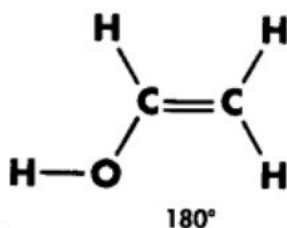
Latihan 7:

Optimasi Konformer Vinyl Alcohol

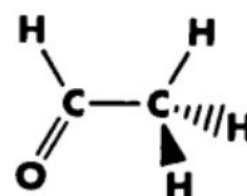
Lakukan optimasi geometri untuk dua konformer Vinyl Alcohol. Sebagai tambahan, optimasi konformasi asetaldehid, suatu struktur isomer Vinyl Alcohol.



vinyl alcohol conformers



180°



acetaldehyde

Apakah tiga bentuk itu menggambarkan minima pada permukaan energi potensial? Berapa perbedaan energi antara tiga bentuk tersebut?

Gunakan file input berikut untuk 0° :

```

#T RHF/6-31G(d) Opt Test

Vinyl Alcohol CCOH=0 Geom. Opt.

0 1
C
C 1 R2
O 2 R3 1 A3
H 3 R4 2 A4 1 0.
H 2 R5 1 A5 3 180.
H 1 R6 2 A6 3 180.
H 1 R7 2 A7 3 0.

```

```

R2    1.33
R3    1.32
R4    0.978
R5    0.990
R6    0.989
R7    0.988
A3    119.73
A4    109.45
A5    119.94
A6    119.50
A7    119.45

```

Gunakan file input berikut untuk 180° :

```

#T RHF/6-31G(d) Opt Test

Vinyl Alcohol CCOH=180 Geom. Opt.

0 1
C
C 1 R2
O 2 R3 1 A3
H 3 R4 2 A4 1 180.
H 2 R5 1 A5 3 180.
H 1 R6 2 A6 3 180.
H 1 R7 2 A7 3 0.

```

```

R2    1.33
R3    1.32
R4    0.978
R5    0.990
R6    0.989
R7    0.988
A3    119.73
A4    109.45
A5    119.94
A6    119.50
A7    119.45

```

Gunakan file input berikut untuk asetaldehid:

```

#T RHF/6-31G(d) Opt Test

Acetaldehyde Geom. Opt.

0 1
C
C 1 R2
H 1 R3 2 A3
H 1 R4 2 A4 3 D4
H 1 R4 2 A4 3 -D4
O 2 R6 1 A6 3 0.
H 2 R7 1 A7 3 180.

```

Variables:

```

R2=1.54
R3=1.09
R4=1.08
R6=1.22
R7=1.10
A3=110.5
A4=109.9
A6=124.3

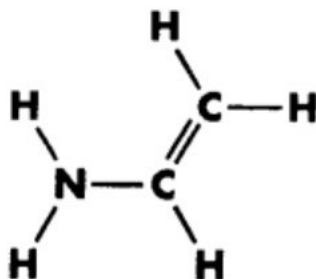
```

A7=114.2
D4=120.6

Latihan 8:

Optimasi Vinyl Amine Planar

Jalankan optimasi geometri untuk Vinyl Amine Planar!



Buatlah review optimasi deret senyawa vinyl yang telah dilakukan, dan ringkas pengaruh gugus substituent untuk sifat-sifat berikut:

- 1) ikatan ganda C-C
- 2) sudut ikatan antara karbon (C) dan gugus substituent
- 3) moment dipole

Latihan 9:

Optimasi Chromium Hexacarbonil

Optimalkan struktur Chromium Hexacarbonil pada level HF, menggunakan basis set STO-3G atau 3-21G. Masukkan SCF=NoVarAcc dalam bagian route (opsi ini meminta untuk menggunakan penuh kriteria konvergensi selama komputasi SCF, dan hal ini membantu dalam konvergensi hitungan ini).

Input molekul ini paling mudah dengan koordinat Cartesian. Susun file input sebagai berikut:

```
# RHF/3-21G Opt Test SCF=NoVarAcc
```

```
Cr(CO)6 3-21G Optimization
```

```
0 1
Cr 0.00 0.00 0.00
C 1.93 0.00 0.00
C -1.93 0.00 0.00
C 0.00 1.93 0.00
C 0.00 -1.93 0.00
C 0.00 0.00 1.93
C 0.00 0.00 -1.93
O 3.07 0.00 0.00
O -3.07 0.00 0.00
O 0.00 3.07 0.00
O 0.00 -3.07 0.00
O 0.00 0.00 3.07
O 0.00 0.00 -3.07
```

Bandingkan panjang ikatan C – Cr dan C – O dalam penggunaan kedua basis set yang berbeda tadi dengan hasil eksperimen:

C – Cr = 1,92

C – O = 1,16.

Latihan 10:

Memprediksi geseran kimia isotropik untuk karbon dalam benzena terhadap TMS.

Kita perlu melakukan hitungan NMR Hartree-Fock menggunakan basis set 6-311G(2d,p). Hitunglah sifat NMR pada optimasi geometri dengan metoda B3LYP dan basis set 6-31g(d). File inputnya sebagai berikut:

```
%Chk=benzene
#T B3LYP/6-31G(d) Opt Test

Benzene Opt & NMR

0,1
C
C,1,CC
C,1,CC,2,120.
C,2,CC,1,120.,3,0.
C,3,CC,1,120.,2,0.
C,4,CC,2,120.,1,0.
H,1,CH,2,120.,4,180.
H,2,CH,1,120.,7,0.
H,3,CH,1,120.,7,0.
H,4,CH,2,120.,8,0.
H,5,CH,3,120.,9,0.
H,6,CH,4,120.,10,0.

CC=1.38617
CH=1.07561

--Link1--
%Chk=benzene
%NoSave
#T HF/6-311+G(2d,p) NMR Geom=AllCheck Guess=Read Test
```

Kita juga perlu menjalankan job ini untuk benzena dan TMS (jika menjalankan keduanya bersamaan, maka spesifikasi nama file checkpoint dalam file input harus berbeda). File inputnya sebagai berikut:

```
%Chk=TMS
#T B3LYP/6-31G(d) Opt

TMS, Opt + NMR

0,1
C
Si,1,rsic
C,2,rsic,1,acsic
C,2,rsic,1,acsic,3,dtet,0
C,2,rsic,1,acsic,3,-dtet,0
H,1,rch,2,ach,3,d6,0
H,1,rch,2,ach,3,d7,0
H,1,rch,2,ach,3,d8,0
H,3,rch,2,ach,1,d9,0
H,3,rch,2,ach,1,d10,0
H,3,rch,2,ach,1,d11,0
H,4,rch,2,ach,1,d12,0
H,4,rch,2,ach,1,d13,0
H,4,rch,2,ach,1,d14,0
H,5,rch,2,ach,1,d15,0
H,5,rch,2,ach,1,d16,0
H,5,rch,2,ach,1,d17,0

rsic=1.867963
acsic=109.471222
rch=1.077794
ach=111.579674
d6=0.
```

```

d7=120.
d8=-120.
d9=0.
d10=119.999999
d11=-119.999999
d12=0.
d13=119.999999
d14=-119.999999
d15=0.
d16=119.999999
d17=-119.999999
dtet=120.

--Link1--
%Chk=TMS
%NoSave
#T RHF/6-311+G(2d,p) Geom=AllCheck Guess=Read NMR Test

```

Jalankan dua job di atas dan catatlah harga ‘shielding absolut’ dari TMS dan benzena, lalu hitunglah harga geseran relatifnya dan bandingkan dengan harga hasil eksperimen sebesar 130.9!

Lihat hasilnya pada output!

Untuk benzena:

```

Calculating GIAO nuclear magnetic shielding tensors.
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
  1 C Isotropic = 57.6205 Anisotropy = 194.3788

```

Untuk TMS:

```

Calculating GIAO nuclear magnetic shielding tensors.
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
  1 C Isotropic = 188.7867 Anisotropy = 19.4904

```

Sehingga geseran relatifnya = $188,7867 - 57.6205 = 131,1662$. Hasil yang sangat mendekati harga eksperimen!

Latihan 11:

Optimasi Eliminasi Keadaan Transisi

Prediksikan struktur dari struktur transisi untuk reaksi: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$

Berapa panjang ikatan prediksi untuk Si-H dan H-H untuk pelepasan atom-atom H?

Gunakan file input berikut:

```

#T RHF/6-31G(d) Opt=(QST2,AddRedundant) Test

SiH2 + H2 --> SiH4 Reactants

0,1
Si
X 1 1.0
H 1 1.48 2 55.0
H 1 1.48 2 55.0 3 180.0
H 1 R 2 A1 3 90.0
H 1 R 5 A2 2 180.0

R=2.0
A1=80.0
A2=22.0

SiH2 + H2 --> SiH4 Products

0,1

```

```

Si
X 1 1.0
H 1 1.48 2 55.0
H 1 1.48 2 55.0 3 180.0
H 1 R 2 A1 3 90.0
H 1 R 5 A2 2 180.0

```

```

R=1.48
A1=125.2
A2=109.5

```

```

4 5

```

Latihan 12:

Membandingkan Prosedur Optimasi

Optimasi dalam koordinat internal redundant memiliki banyak rekomendasi daripada setup input yang mudah. Juga menggambarkan pendekatan yang paling efisien untuk optimasi geometri, mengatasi kesulitan dan defisiensi koordinat Cartesian dan Z-matrik (koordinat internal).

Lakukan optimasi struktur bisiklo[2..2.2]oktana menggunakan tiga prosedur optimasi yang berbeda:

- 1) menggunakan koordinat internal redundant, merupakan prosedur standar jika menentukan kata-kunci Opt.
- 2) dalam koordinat Cartesian, diminta dengan kata-kunci Opt=Cartesian (tidak masalah apakah input diungkapkan dalam koordinat Cartesian atau tidak; optimasi akan dilakukan dalam koordinat ini jika kata-kunci ini ditentukan).
- 3) dalam koordinat internal, diminta dengan kata-kunci Opt=Z-matrik

Gunakan file input berikut ini:

```

#T RHF/6-31G(d) Opt Test

Bicyclo[2.2.2]octane RI Opt

0,1
c
c 1 r1
c 1 r2 2 a2
c 1 r2 2 a2 3 120.
c 1 r2 2 a2 3 240.
c 2 r2 1 a2 3 d2
c 2 r2 1 a2 6 120.
c 2 r2 1 a2 6 240.
x 1 1. 2 90. 3 0.
x 2 1. 1 90. 6 0.
h 1 r3 9 90. 2 180.
h 2 r3 10 90. 1 180.
h 3 r4 1 a4 2 d4
h 3 r5 1 a5 2 d5
h 4 r4 1 a4 2 d4
h 4 r5 1 a5 2 d5
h 5 r4 1 a4 2 d4
h 5 r5 1 a5 2 d5
h 6 r4 2 a4 1 d4
h 6 r5 2 a5 1 d5
h 7 r4 2 a4 1 d4
h 7 r5 2 a5 1 d5
h 8 r4 2 a4 1 d4
h 8 r5 2 a5 1 d5

r1=2.579
r2=1.5396
r3=1.0895

```

```

r4=1.0867
r5=1.0868
a2=70.091
a4=109.2484
a5=110.4824
d2=6.3053
d4=114.9771
d5=-127.9986

```

```

--Link1--
#T RHF/6-31G(d) Opt=Cartesian Test

```

Bicyclo[2.2.2]octane CC Opt

```

0,1
C      0.000000000000      0.000000000000      0.000000000000
C      0.000000000000      0.000000000000      2.579000000000
C      1.447585265163      0.000000000000      0.524275748137
C     -0.723792632581     -1.253645613775      0.524275748137
C     -0.723792632581      1.253645613775      0.524275748137
C      1.438828533115      0.158982867663      2.054724251863
C     -0.857097468720      1.166570627536      2.054724251863
C     -0.581731064395     -1.325553495199      2.054724251863
H      0.000000000000      0.000000000000     -1.089500000000
H      0.000000000000      0.000000000000      3.668500000000
H      1.931941965887     -0.930001094023      0.238945340398
H      2.018585457175      0.802282917792      0.064454978117
H     -1.771375555914     -1.208110274084      0.238945340398
H     -0.314495340757     -2.149287744519      0.064454978117
H     -0.160566409972      2.138111368106      0.238945340398
H     -1.704090116417      1.347004826727      0.064454978117
H      1.818116726745      1.136553281798      2.340054659602
H      2.094486358923     -0.575736068335      2.514545021883
H     -1.893342378164      1.006258631508      2.340054659602
H     -0.548641118408      2.101746428875      2.514545021883
H      0.075225651419     -2.142811913306      2.340054659602
H     -1.545845240515     -1.526010360540      2.514545021883

```

```

--Link1--
#T RHF/6-31G(d) Opt=Z-Matrix Test

```

Bicyclo[2.2.2]octane ZM Opt

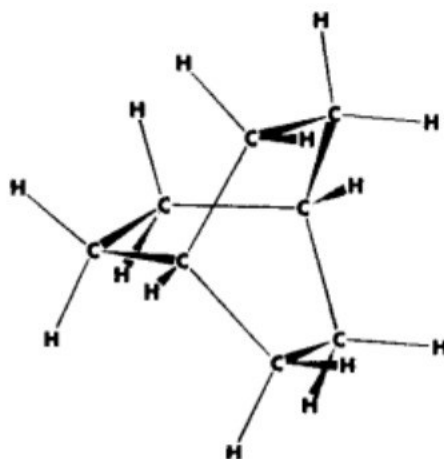
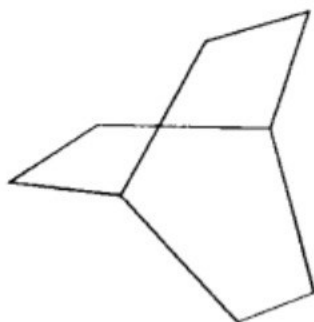
```

0,1
c
c 1 r1
c 1 r2 2 a2
c 1 r2 2 a2 3 120.
c 1 r2 2 a2 3 240.
c 2 r2 1 a2 3 d2
c 2 r2 1 a2 6 120.
c 2 r2 1 a2 6 240.
x 1 1. 2 90. 3 0.
x 2 1. 1 90. 6 0.
h 1 r3 9 90. 2 180.
h 2 r3 10 90. 1 180.
h 3 r4 1 a4 2 d4
h 3 r5 1 a5 2 d5
h 4 r4 1 a4 2 d4
h 4 r5 1 a5 2 d5
h 5 r4 1 a4 2 d4
h 5 r5 1 a5 2 d5
h 6 r4 2 a4 1 d4
h 6 r5 2 a5 1 d5
h 7 r4 2 a4 1 d4
h 7 r5 2 a5 1 d5
h 8 r4 2 a4 1 d4
h 8 r5 2 a5 1 d5

```


r1=2.579
r2=1.5396
r3=1.0895
r4=1.0867
r5=1.0868
a2=70.091
a4=109.2484
a5=110.4824
d2=6.3053
d4=114.9771
d5=-127.9986

Bandingkan jumlah step optimasi yang diperlukan setiap prosedur. Mana yang paling efisien dan paling cepat konvergen?



BAB 3. PENGHITUNGAN FREKUENSI

Bagian ini mendiskusikan penggunaan penghitungan frekuensi menggunakan *Gaussian*. Penghitungan frekuensi dapat menyediakan sejumlah kegunaan yang berbeda:

- untuk memprediksi spektra IR dan raman molekul (frekuensi dan intensitas)
- untuk menghitung konstanta gaya untuk suatu optimasi geometri
- untuk mengidentifikasi sifat dasar titik seimbang pada permukaan energi potensial
- untuk menghitung koreksi energi vibrasi dan termal zero-point terhadap energi total sebagaimana besaran termodinamika lain dan entalpi dan entropi sistem.

Prediksi Spektra IR dan Raman

Penghitungan energi dan optimasi geometri mengabaikan vibrasi dalam sistem molekuler. Dalam cara ini, komputasi ini menggunakan gambaran posisi inti ideal (geometri kesetimbangan dikeluarkan oleh teori struktur elektronik sesuai dengan geometri spektroskopik R_e , yang mengasumsikan bahwa tidak ada gerakan inti. Berlawanan dengan geometri R_0 , didefinisikan melalui posisi inti rata-rata vibrasi). Kenyataannya, suatu inti molekul tetap bergerak. Dalam keadaan kesetimbangan, vibrasi ini reguler dan dapat diprediksi, dan molekul dapat diidentifikasi dengan spektra karakteristiknya.

Gaussian dapat menghitung spektra vibrasi molekul dalam keadaan dasar dan ter-eksitasi. Selain untuk memprediksi frekuensi dan intensitas garis spektra, program dapat juga menggambarkan perpindahan suatu sistem yang berlangsung dalam mode normal-nya. Gunakan cara lain, ini dapat memprediksi arah dan besar-nya perpindahan inti yang terjadi ketika sistem meng-absorb suatu quantum energi.

Frekuensi molekul bergantung pada turunan kedua energi terhadap posisi inti. Turunan kedua analitik tersedia untuk Hartree-Fock (kata-kunci HF), Density Functional Theory (utamanya kata-kunci B3LYP), Moller-Plesset orde kedua (kata-kunci MP2) dan prosedur teoretik CASSCF (kata-kunci CASSCF). Turunan kedua numerik – yang lebih banyak menghabiskan waktu – tersedia untuk metode lain.

Gaussian dapat juga memprediksi beberapa sifat lain bergantung turunan kedua atau yang lebih tinggi dari energi, seperti polarisabilitas dan hiperpolarisabilitas. Keduanya bergantung pada turunan kedua terhadap suatu medan listrik, dan dimasukkan secara otomatis dalam setiap penghitungan frekuensi HF.

Input Job Frekuensi

Memasukkan kata-kunci Freq dalam bagian Route berarti meminta suatu job frekuensi. Karena sifat dasar komputasi yang terkait, penghitungan frekuensi hanya valid pada titik stasioner/seimbang pada permukaan energi potensial. Jadi, penghitungan frekuensi harus dilakukan pada struktur yang sudah teroptimasi. Karena alasan ini, maka penting untuk menjalankan terlebih dahulu optimasi geometri sebelum penghitungan frekuensi. Cara yang paling baik adalah dengan memasukkan Opt dan Freq sekaligus dalam bagian route job, yang meminta optimasi geometri kemudian diikuti dengan cepat penghitungan frekuensi. Kemungkinan lain, beri geometri teroptimasi dalam bagian spesifikasi molekul untuk hanya job frekuensi.

Job frekuensi harus menggunakan model teoretis dan basis set yang sama seperti yang dipakai dalam optimasi geometri. Frekuensi yang dihitung dengan basis set atau prosedur yang berbeda

tidak memiliki validitas. Dalam bagian ini akan digunakan basis set 6-31G(d) untuk semua contoh dan latihan. Basis set ini adalah basis set terkecil yang memberikan hasil yang baik untuk penghitungan frekuensi.

Catatan: File sampel job pada bagian ini umumnya tidak memasukkan step optimasi. Spesifikasi molekul dalam file input ini telah diatur sesuai dengan harga teroptimasi.

Contoh 5: Frekuensi Formaldehida

Tujuan: Menghitung frekuensi formaldehida pada keadaan stasioner.

Dalam contoh ini kita akan melihat frekuensi formaldehid pada level HF. File inputnya sebagai berikut:

```
%chk=formaldehyde
#T RHF/6-31G(D) Opt Test

Formaldehyde Optimatation

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658

--Link1--
%chk=formaldehyde
%NoSave
#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Formaldehyde Frequencies

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```

Job frekuensi dimulai dengan menghitung energi struktur input, setelah itu baru menghitung frekuensi pada struktur itu. Gaussian memprediksi frekuensi, intensitas, dan rasio depolarisasi Raman dan aktivitas hamburan untuk setiap garis spektral.

	1	2	3
	B1	B2	A1
Frequencies --	1336.0043	1383.6450	1679.5843
Red. masses --	1.3689	1.3442	1.1039
Frc consts --	1.4395	1.5162	1.8348
IR Inten --	0.3694	23.1585	8.6240
Raman Activ --	0.7657	4.5170	12.8594
Depolar (P) --	0.7500	0.7500	0.5908
Depolar (U) --	0.8571	0.8571	0.7428
	4	5	6

	A1	A1	B2
Frequencies --	2028.0966	3159.3252	3231.2607
Red. masses --	7.2497	1.0490	1.1206
Frc consts --	17.5689	6.1692	6.8934
IR Inten --	150.1839	49.7075	135.8564
Raman Activ --	8.1124	137.7307	58.2883
Depolar (P) --	0.3281	0.1829	0.7500
Depolar (U) --	0.4941	0.3092	0.8571

Data di atas menunjukkan harga prediksi untuk empat garis spektral pertama formaldehida. Garis paling kuat (IR) adalah garis ke-4 pada 2028,1 cm⁻¹.

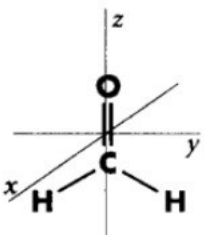
Harga frekuensi kasar yang dihitung pada level HF mengandung kesalahan sistematik berkaitan dengan pengabaian korelasi elektron, dihasilkan data yang lebih besar sekitar 10% - 20%. Karena itu biasanya dilakukan penskalaan prediksi frekuensi level HF dengan faktor empirik 0,8929. Penggunaan faktor ini dapat memberikan hasil yang sangat bersesuaian dengan hasil eksperimen untuk rentang sistem yang luas.

Frekuensi yang dihitung dengan metode selain HF juga diskalakan untuk mengurangi kesalahan sistematik yang sudah diketahui. Pada umumnya faktor skala empiriknya berbeda sedikit dan karena itu dapat menggunakan faktor empirik level HF, yaitu 0,8929. Tetapi untuk mendapatkan hasil yang lebih tepat maka faktor skala harus sesuai dengan variasi metode dan basis set yang dipakai.

Method	Scale Factor	
	Frequency	ZPE/Thermal
HF/3-21G	0.9085	0.9409
HF/6-31G(d)	0.8929	0.9135
MP2(Full)/6-31G(d)	0.9427	0.9646
MP2(FC)/6-31G(d)	0.9434	0.9676
SVWN/6-31G(d)	0.9833	1.0079
BLYP/6-31G(d)	0.9940	1.0119
B3LYP/6-31G(d)	0.9613	0.9804

Mode Normal

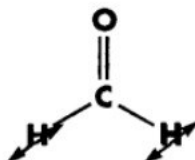
Disamping frekuensi dan intensitas, output juga menampilkan pemindahan inti sesuai dengan mode normal yang dihubungkan dengan garis spektral. Pemindahan disajikan sebagai koordinat XYZ dalam orientasi standar:

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	6	0	0.000000	0.000000	-0.519556	
2	8	0	0.000000	0.000000	0.664734	
3	1	0	0.000000	0.924424	-1.100269	
4	1	0	0.000000	-0.924424	-1.100269	

Atom karbon dan oksigen diletakkan pada sumbu Z dan bidang molekul berhimpit dengan bidang YZ.

Berikut mode normal final formaldehida:

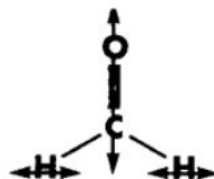
Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.17	0.00	0.00
2	8	-0.04	0.00	0.00
3	1	-0.70	0.00	0.00
4	1	-0.70	0.00	0.00



Dalam orientasi standar, koordinat X untuk 4 atom adalah 0. Ketika menginterpretasikan output mode normal, tanda dan harga relatif pemindahan untuk atom yang berbeda adalah lebih penting dari pada besar eksaknya. Jadi untuk mode normal ini, dua atom hidrogen mayoritas mengalami vibrasi banyak sekali, dalam arah X negatif. Hal ini berarti bahwa mereka bergerak tegak lurus pada bidang molekul. Walaupun harga di sini terkesan gerakan ke bawah bidang molekul, tetapi diinterpretasikan sebagai gerakan berlawanan arah juga (dengan kata lain, sebagai gerakan sekitar posisi kesetimbangan. Jadi hidrogen mengalami osilasi ke atas dan kebawah bidang molekul dalam mode ini. Hasilnya adalah suatu puncak spektral IR sekitar 1189 cm^{-1} (kurang lebih 0,8929 kali harga dalam output).

Gerakan dalam mode normal keempat lebih kompleks:

Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.58
2	8	0.00	0.00	-0.41
3	1	0.00	-0.46	-0.19
4	1	0.00	0.46	-0.19



Di sini, harga pemindahan mengindikasikan bahwa atom oksigen dan karbon bergerak mendekat secara bersama, dan dua atom hidrogen saling mendekat, hasilnya pengurangan sudut ikatan $\text{H} - \text{C} - \text{H}$. Vibrasi yang sebenarnya juga terjadi dalam arah sebaliknya, dihasilkan dalam peregangan ikatan $\text{C} - \text{O}$, dan dua hidrogen bergerak saling menjauh.

Mode ini sesuai dengan puncak IR yang berkaitan dengan regangan karbonil. Biasanya untuk mengidentifikasi ikatan double $\text{C} = \text{O}$. Frekuensi prediksinya kurang lebih 1810 (setelah penskalaan). Ini adalah kesesuaian yang masuk akal dengan harga eksperimen sebesar 1746. Menggunakan basis set yang lebih besar akan memperbaiki harga ini.

Analisis mode normal memberi contoh informasi yang baik yang dapat diperoleh hanya melalui hitungan teoritis, karena data spektroskopi tidak langsung mengindikasikan tipe spesifik gerakan inti yang menghasilkan setiap puncak. Catat bahwa mungkin juga untuk menganimasi mode vibrasi melalui program komputer tertentu (misalnya HyperChem).

Termokimia

Semua hitungan frekuensi memasukkan analisis termokimia sistem. Diasumsikan analisis dilaksanakan pada temperatur 298,15 K dan tekanan 1 atmosfer, menggunakan isotop utama untuk setiap jenis unsur. Berikut awal output termokimia untuk formaldehida (diperoleh jika job menggunakan #p):

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

```

Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000
Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 30.01056 amu.

```

Bagian ini mendaftarkan parameter yang digunakan untuk analisis termokimia: temperatur, tekanan dan isotop.

Gaussian memprediksi berbagai besaran termodinamika penting pada temperatur dan tekanan tertentu, memasukkan koreksi energi termal, kapasitas panas dan entropi. Hal-hal ini dipecah lagi menjadi komponen sumbernya dalam output:

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	20.114	6.255	52.100
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	36.130
Rotational	0.889	2.981	15.921
Vibrational	18.337	0.294	0.049
	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.161441D-03	-3.791986	-8.731370
Total V=0	0.436194D+10	9.639680	22.196183
Vib (Bot)	0.371301D-13	-13.430274	-30.924348
Vib (V=0)	0.100321D+01	0.001392	0.003205
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.646199D+07	6.810366	15.681448
Rotational	0.672855D+03	2.827921	6.511529

Mengubah parameter termokimia

Kita dapat menentukan temperatur, tekanan, dan atau set isotop berbeda untuk analisis termokimia dengan menentukan opsi ReadIsotopes pada kata kunci Freq dalam bagian route. Harga semua parameter kemudian harus ditentukan dalam bagian input terpisah mengikuti spesifikasi molekuler – dan dipisahkan dengan baris kosong.

Berikut ini format umum bagian input ReadIsotopes:

```

[Temperatur] [Tekanan] [Skala]
Isotop atom ke-1
Isotop atom ke-2
.....
Isotop atom ke-N

```

Temperatur dalam °K, temperatur dalam atmosfer faktor skala sebagai tambahan. Isotop ditentukan sebagai bilangan bulat walaupun program akan menggunakan harga yang sesungguhnya.

Berikut ini bagian parameter termokimia file input formaldehida, meminta analisis Dilakukan pada 400 K, di bawah tekanan 3 atmosfer, menggunakan isotop standar dan tanpa skala:

```

400 3.0
12
16
1
1

```

Energi Zero-Point dan Energi Termal

Bagian output termokimia juga memberi energi zero-point sistem. Energi zero-point adalah koreksi energi elektronik molekul untuk efek vibrasi molekuler pada keadaan 0 Kelvin.

Ketika membandingkan hasil hitungan terhadap besaran termodinamika yang diekstrapolasikan ke nol Kelvin, energi zero-point perlu ditambkan pada energi total. Seperti halnya frekuensi, besaran prediksi ini diskalakan untuk mengurangi kesalahan sistematis yang diketahui. Karena itu, jika kita tidak menentukan suatu faktor skala via input ke opsi ReadIsotopes, kita perlu mengalikan harga dalam output dengan faktor skala yang cocok.

Untuk memprediksi energi sistem pada temperatur yang lebih tinggi, koreksi energi termal harus ditambahkan ke energi total, yang memasukkan efek translasi molekuler, rotasi dan vibrasi pada temperatur dan tekanan tertentu. Catat bahwa energi termal memasukkan secara otomatis energi zero-point, maka jangan tambahkan keduanya ke harga energi.

Ketika membandingkan hasil energi terhadap eksperimen yang dilakukan pada temperatur tertentu, koreksi energi termal yang diberikan dalam output harus ditambahkan ke total energi (jumlah ini juga diberikan dalam output). Untuk mengalikan faktor skala yang cocok ke koreksi energi termal, kita harus menentukan faktor skala via input opsi ReadIsotopes. Besaran yang dilaporkan dalam output tidak dapat dikalikan begitu saja dengan faktor skala sendiri sebagaimana ini disusun oleh beberapa batasan, maka hanya beberapa batasan yang diskalakan.

Berikut terlihat dalam output bagaimana zero-point dan sifat terkoreksi energi termal dari hitungan frekuensi:

Zero-point correction=	0.029201 (Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.032054	
Thermal correction to Enthalpy=	0.032999	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.008244	
Sum of electronic and zero-point Energies=	-113.837130	($E_0 = E_{elec} + ZPE$)
Sum of electronic and thermal Energies=	-113.834277	($E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$)
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-113.833333	($H = E + RT$)
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-113.858087	($G = H + TS$)

Energi zero-point kasar dan koreksi energi termal tertulis pertama, disusul energi sistem prediksi. Output juga memasukkan koreksi dan harga prediksi final untuk entalpi dan energi bebas Gibbs. Semua harga dalam satuan Hartrees.

Polarisabilitas dan Hiperpolarisabilitas

Sifat pokok lain yang dihitung oleh job frekuensi adalah tensor polarisabilitas dan hiperpolarisabilitas.

Exact polarizability:	6.478	0.000	12.919	0.000	0.000	17.641
Approx polarizability:	6.257	0.000	10.136	0.000	0.000	16.188

Tensor diberikan dalam format segitiga lebih rendah (yaitu α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} , α_{yz} , α_{zz}) dalam orientasi standar. Baris Approx polarizability memberi hasil estimasi polarisabilitas yang kasar menggunakan teori perturbasi jumlah semua keadaan, sesuai dengan yang disarankan oleh beberapa penulis sebelumnya.

Dalam job Hartree-Fock normal, tensor hiperpolarisabilitas hanya diberikan dalam catatan arsip, dalam bagian yang dimulai Hyperpolar=. Tensor ini juga aturan hedral lebih rendah, tetapi diungkapkan dalam input (Z-matriks) orientasi.

Jika bagian route dimulai dengan #P maka informasi tambahan akan ditampilkan.

```
Polarizability= 6.47820761D+00 6.84841903D-16 1.29193846D+01
                4.34932938D-16 1.02140518D-14 1.76406813D+01
HyperPolar      = 1.34432209D-15 1.91148689D-14-1.19338708D-15
                -2.86205815D-14-3.29194995D+00-9.27141408D-16
                -3.78952237D+01 7.63846720D-16 1.89141131D-13
                -3.65521867D+01
```

Tensor sekali lagi dalam format triangular lebih rendah (tetrahedral), diungkapkan di sini dalam orientasi standar.

Karakterisasi Titik Stasioner

Kegunaan lain hitungan frekuensi adalah untuk menentukan sifat titik stasioner yang ditemukan dengan optimasi geometri. Sudah kita catat, optimasi geometri memusat ke suatu struktur pada permukaan energi potensial dimana gaya-gaya dalam sistem pada dasarnya nol. Struktur final dapat menyerupai suatu yang minimal pada permukaan energi potensial, atau dapat diungkapkan sebagai titik infleksi (saddle point), yang minimum terhadap beberapa arah pada permukaan dan maksimum dalam satu atau lebih yang lainnya. Titik infleksi pertama – yang maksimum dalam satu arah yang eksak dan minimum dalam semua arah ortogonal yang lain – sesuai dengan struktur keadaan transisi yang menghubungkan dua minima.

Ada dua bagian informasi dari output yang kritis untuk karakterisasi titik stasioner:

- Jumlah frekuensi imajiner
- Mode normal yang sesuai dengan frekuensi imajiner

Frekuensi imajiner terletak pada output hitungan frekuensi sebagai bilangan negatif. Secara definisi suatu struktur yang memiliki n frekuensi imajiner adalah titik pelana order ke n^{th} . Jadi struktur transisi ordineri biasanya dikarakterisasi dengan satu frekuensi imajiner karena merupakan titik pelana order pertama.

Perlu diingat bahwa penemuan satu frekuensi imajiner secara pasti tidak menjamin bahwa kita telah menemukan suatu struktur transisi. Titik pelana selalu menghubungkan dua minima pada permukaan energi potensial, tetapi minima ini mungkin bukan reaktan dan produk yang diinginkan. Kapanpun suatu struktur menghasilkan suatu frekuensi imajiner, berarti ada beberapa distorsi geometri yang mana energi sistem lebih rendah dari pada struktur terkait (mengindikasikan suatu struktur yang lebih stabil).

Satu cara untuk melakukannya adalah dengan melihat mode normal sesuai dengan frekuensi imajineri dan menentukan apakah pergantian yang menyusunnya cenderung ke arah struktur yang kita sangka menghubungkan struktur transisi. Simetri mode normal juga relevan dalam beberapa kasus. Animasi vibrasi dengan paket visualisasi kimia sering sangat berguna. Hal lain, cara yang lebih akurat untuk menentukan reaktan dan produk struktur transisi yang menghubungkan adalah dengan melakukan hitungan IRC untuk mengikuti jalur reaksi dan sekitarnya menentukan reaktan dan produk secara eksplisit.

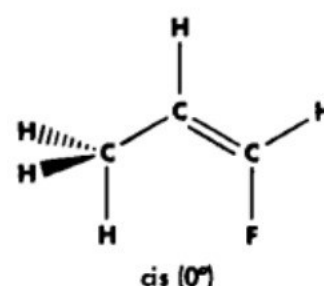
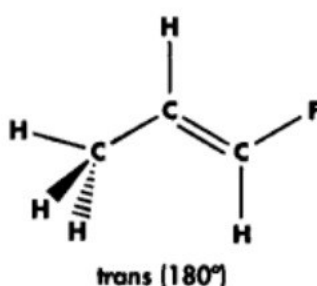
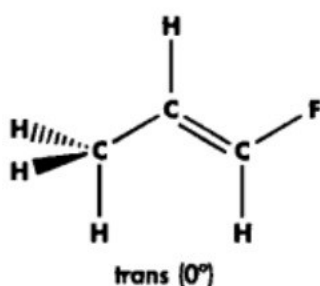
Karakterisasi Titik

Jika mencari ...	dan hitungan frekuensi ditemukan	Berarti ...	Jadi seharusnya ...
Minimum	0 frekuensi imajiner	Struktur adalah suatu minimum	Bandingkan energi isomer jika mencari minimum global
Minimum	≥ 1 frekuensi imajiner	Struktur adalah titik pelana, bukan minimum	Teruskan mencari minimum (mencoba tidak membatasi simetri molekul atau mendistorsi molekul sepanjang mode normal sesuai frekuensi imajiner)
Keadaan transisi	0 frekuensi imajiner	Struktur adalah suatu minimum, bukan titik pelana	Coba gunakan Opt=QST2 atau QST3 untuk menemukan TS (Transition State)
Keadaan transisi	1 frekuensi imajiner	Struktur adalah keadaan transisi yang benar	Tentukan jika struktur menghubungkan reaktan dan produk yang benar dengan menguji mode normal frekuensi imajiner atau dengan menjalankan suatu penghitungan IRC
Keadaan transisi	>1 frekuensi imajiner	Struktur adalah titik pelana orde lebih tinggi, tetapi bukan struktur transisi yang menghubungkan 2 minima	QST2 dapat lagi digunakan. Sebaliknya, uji mode normal sesuai dengan frekuensi imajiner. Salah satunya akan menunjuk ke reaktan dan produk. Modifikasikan geometri berdasarkan penggantian dalam mode lain, dan jalankan lagi optimasi.

Contoh 6: Karakterisasi Titik Stasioner

Tujuan: Mengeksplorasi Permukaan Energi Potensial, C_3H_5F .

Lakukan job optimasi dan frekuensi pada tiga isomer 1-fluoropropena:



Semua optimasi harus sudah berhasil dilakukan dulu. Job frekuensi untuk dua bentuk dimana sudut dihedral H-C-C-H adalah 0° tidak menghasilkan frekuensi imajiner, dan bentuk cis adalah lebih rendah energinya dibanding bentuk trans sekitar 0,63 kcal/mol.

Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

trans 1-fluoropropene HCCC=0 Optimization

0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
H,3,R6,1,A6,2,180.,0
C,3,R7,1,A7,2,0.,0
H,7,R8,3,A8,1,0.,0
F,7,R9,3,A9,1,180.,0
Variables:
R2=1.091
R3=1.52
```



```

R4=1.092
R6=1.081
R7=1.34
R8=1.082
R9=1.33
A3=109.471
A4=109.472
A6=120.00
A7=120.01
A8=120.02
A9=120.03
D4=120.04

```

#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

trans 1-fluoropropene HCCC=180 Optimization

```

0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
H,3,R6,1,A6,2,0.,0
C,3,R7,1,A7,2,180.,0
H,7,R8,3,A8,1,0.,0
F,7,R9,3,A9,1,180.,0

```

Variables:

```

R2=1.091
R3=1.52
R4=1.092
R6=1.081
R7=1.34
R8=1.082
R9=1.33
A3=109.471
A4=109.472
A6=120.00
A7=120.01
A8=120.02
A9=120.03
D4=120.04

```

#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

cis 1-fluoropropene HCCC=0 Optimization

```

0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
H,3,R6,1,A6,2,180.,0
C,3,R7,1,A7,2,0.,0
H,7,R8,3,A8,1,180.,0
F,7,R9,3,A9,1,0.,0

```

Variables:

```

R2=1.091
R3=1.52
R4=1.092
R6=1.081
R7=1.34
R8=1.082
R9=1.33
A3=109.471
A4=109.472
A6=120.00

```

```

A7=120.01
A8=120.02
A9=120.03
D4=120.04

```

```

-----
#T RHF/6-31G(d) Opt(TS,CalcFC,NoEigenTest) Freq Test
Cis-Trans Transition State for 1-fluoropropene HCCC=0

```

```

0 1
C
H,1,R2
C,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,3,R6,1,A6,2,D6,0
C,3,R7,1,A7,2,D7,0
H,7,R8,3,A8,1,D8,0
F,7,R9,3,A9,1,D9,0
Variables:
R2=1.088
R3=1.5656
R4=1.0860
R5=1.0937
R6=1.1073
R7=1.4493
R8=1.1296
R9=1.3048
A3=111.279
A4=107.095
A5=107.270
A6=103.996
A7=104.335
A8=130.867
A9=121.920
D4=117.328
D5=-127.909
D6=-175.990
D7=-73.017
D8=-54.190
D9=125.800

```

Job frekuensi pada struktur tengah menghasilkan satu frekuensi imajiner, menunjukkan bahwa konformasi ini adalah suatu struktur transisi dan bukan suatu minimum. Tetapi apa yang dua minima hubungkan? Apakah ini struktur transisi untuk reaksi konversi cis-ke-trans (yaitu rotasi sekitar ikatan C=C)?

Perhatikan energi tiga senyawa tersebut:

Konformasi	Energi
trans (0°)	-215,92046
trans (180°)	-215,91694
Cis	-215,92147

Energi struktur trans 180° hanya sekitar 2,5 kcal/mol lebih tinggi daripada konformasi 0°, ada hambatan yang sedikit lebih rendah daripada yang lain untuk rotasi sekitar ikatan rangkap 2. Tercatat bahwa struktur ini termasuk anggota grup titik C_s . Karena itu, mode normal vibrasinya akan menjadi dua tipe: simetris A' dan non-simetris A''.

Untuk menginvestigasi status struktur lebih lanjut, uji data frekuensi dan mode normal struktur trans 180° yang sesuai dengan frekuensi imajiner.

```

***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****
Diagonal vibrational polarizability:
      2.8983737      2.8053289      1.7474712
Diagonal vibrational hyperpolarizability:
      -6.6558581      -4.9656924      0.0000000
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering
activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized
incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A),
and normal coordinates:

```

		1 A''			2 A'			3 A''		
Frequencies --		-226.6776			309.2500			312.4600		
Red. masses --		1.1175			3.2027			3.7891		
Frc consts --		0.0338			0.1805			0.2180		
IR Inten --		0.1566			2.4853			0.0611		
Raman Activ --		2.8462			0.3298			0.0764		
Depolar (P) --		0.7500			0.3382			0.7500		
Depolar (U) --		0.8571			0.5055			0.8571		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6		0.00	0.00	0.00	0.05	0.18	0.00	0.00	0.00	0.17
2 1		0.00	0.00	0.54	0.44	0.13	0.00	0.00	0.00	0.41
3 6		0.00	0.00	-0.06	-0.17	-0.21	0.00	0.00	0.00	-0.29
4 1		-0.19	-0.42	-0.25	-0.04	0.39	0.00	0.28	-0.22	0.30
5 1		0.19	0.42	-0.25	-0.04	0.39	0.00	-0.28	0.22	0.30
6 1		0.00	0.00	-0.28	-0.07	-0.35	0.00	0.00	0.00	-0.18
7 6		0.00	0.00	0.08	-0.08	-0.20	0.00	0.00	0.00	-0.26
8 1		0.00	0.00	0.28	0.10	-0.39	0.00	0.00	0.00	-0.36
9 9		0.00	0.00	-0.01	0.10	0.14	0.00	0.00	0.00	0.21

Perhatikanlah bahwa besarnya frekuensi imajiner tidak sangat besar (-226), menunjukkan bahwa distorsi geometri yang diinginkan molekul adalah rendah. Gerakan terbesar adalah dalam tiga atom hidrogen dalam grup metil.

Hal ini akan lebih jelas jika diperhatikan pada bagian mode normal yang berlabel sebagai eigenvector Hessian:

```

Eigenvalue 1 out of range, new value = 0.002670 Eigenvector:
      1
R1          0.00000
R2          0.00000
R3          0.00160
R4         -0.00160
.....
A1          0.00000
A2         -0.00316
A3          0.00316
A4         -0.00305
A5          0.00305
.....
D1          0.41000
D2          0.39778
D3          0.41598
D4          0.40376
D5          0.41598
D6          0.40376
D7          0.02724
.....

```

Tabel di atas memberi penggantian untuk mode normal yang sesuai dengan frekuensi imajiner dalam kaitannya dengan koordinat internal redundant (beberapa koordinat bernilai nol telah dihilangkan). Harga paling signifikan untuk daftar itu adalah untuk sudut dihedral D1 sampai D6. Jika melihat pada orientasi standar (Standard orientation) dapat dipahami bahwa gerakan tersebut sesuai dengan suatu rotasi gugus/grup metil.

Perhatikan lagi output frekuensi, terlihat bahwa simetrinya adalah A", menunjukkan bahwa ini adalah mode simetri-patahan. Struktur molekul itu memiliki simetri C_s, menunjukkan bahwa ada bidang simetri datar (dalam kasus ini, bidang atom-atom karbon). Struktur ingin menggerakkan permukaan energi potensial ke bawah ke struktur energi lebih rendah dari simetri yang sama atau lebih rendah.

Dapat disimpulkan bahwa struktur transisi ini menghubungkan dua minima yang sama secara struktural, dan bahwa garis antara keduanya bersesuaian dengan rotasi metil. Ini bukan struktur transisi yang sangat penting.

Harus dilihat lebih lanjut untuk menemukan struktur transisi yang menghubungkan bentuk cis dan trans 1-propena. Karena sedang mencari suatu mode normal yang memberi kesan rotasi di sekitar ikatan C=C, dapat diharapkan bahwa gerakan utamanya akan berada di sudut dihedral yang melibatkan atom-atom karbon ini dan atom-atom fluor dan hidrogen.

Ini struktur transisi lain yang ditemukan. Penghitungan optimasi dan frekuensi padanya memperlihatkan bahwa ini juga memiliki satu frekuensi imajiner, ukuran yang lebih besar secara signifikan (-1517 vs -226). Pengujian mode normal memperlihatkan pemindahan dalam sudut dihedral yang melibatkan dua karbon, berkesan kuat bahwa ini adalah struktur transisi yang dicari (format output untuk eigenvector Hessian adalah berbeda sedikit ketika program mengenal bahwa ini sedang mencari suatu struktur transisi):

Eigenvectors required to have negative eigenvalues:					
	R1	R2	R3	R4	R5
1	-0.00495	0.02676	0.00348	0.02364	-0.03313
	R6	R7	R8	A1	A2
1	0.03218	0.00001	-0.01456	-0.03194	0.00683
	A3	A4	A5	A6	A7
1	-0.01431	-0.02237	0.07058	-0.01216	0.00889
	A8	A9	A10	A11	A12
1	-0.43140	0.22002	-0.01389	0.00266	0.01144
	D1	D2	D3	D4	D5
1	-0.05670	0.02050	-0.03450	0.04270	-0.04785
	D6	D7	D8	D9	D10
1	0.02934	0.43752	0.46686	0.39454	0.42388

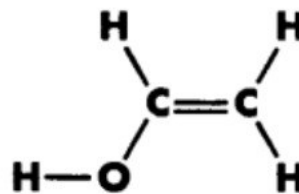
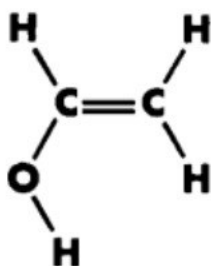
Pengujian orientasi standar untuk molekul membuktikan bahwa sudut A8 sampai A10 dan sudut dihedral D7 sampai D10 melibatkan atom-atom yang ada dalam masalah.

Energi yang diprediksi dari struktur ini kira-kira -215,76438, menghasilkan suatu hambatan reaksi sekitar 86,6 kcal/mol. Harga ini lebih besar dari ekspektasi, walaupun ini ada pada sisi tinggi. Rotasi ikatan rangkap adalah suatu problem yang sering menuntut level teori lebih tinggi daripada HF(misalnya, CASSCF) untuk modeling yang akurat.

Latihan 13:

Frekuensi Isomer-isomer Vinyl Alcohol

Jalankan penghitungan frekuensi pada dua isomer Vinyl Alcohol. Optimasikan struktur pada level RHF, menggunakan basis set 6-31G(d), dan lakukan penghitungan frekuensi pada struktur teroptimasi. Apakah keduanya berbentuk minima? Apakah efek perubahan struktur (yaitu posisi hidrogen dalam gugus hidroksil) terhadap frekuensi?



Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31G(D) Freq Test
```

```
Vinyl Alcohol CCOH=180 Frequencies
```

```
0 1
C
C,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,180.
O,2,R5,1,A5,3,0.
H,2,R6,1,A6,3,180.
H,5,R7,2,A7,1,180.
```

```
Variables:
R2=1.3150202
R3=1.07420016
R4=1.07292999
R5=1.35397012
R6=1.07701023
R7=0.94494003
A3=121.44663143
A4=120.1042334
A5=122.67303014
A6=121.74417844
A7=110.65700723
```

```
#T RHF/6-31G(D) Freq Test
```

```
Vinyl Alcohol CCOH=0 Frequencies
```

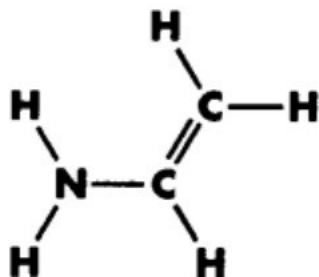
```
0 1
C
C,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,180.
O,2,R5,1,A5,3,0.
H,2,R6,1,A6,3,180.
H,5,R7,2,A7,1,0.
```

```
Variables:
R2=1.3178289
R3=1.07695781
R4=1.07261729
R5=1.347094
R6=1.07350761
R7=0.94840849
A3=122.34896874
A4=120.14905661
A5=126.95404655
A6=122.38419823
A7=110.35955653
```


Latihan 14:

Karakterisasi Vinyl Amina Planar.

Tentukan apakah struktur vinyl amina adalah suatu minimum atau bukan? Jika bukan suatu minimum, lakukan karakterisasi sifatnya dan kemudian temukan minimum-nya dan hitung frekuensi-nya!



Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Vinyl Amine (Planar) Frequencies

  0    1
  C
  C,1,R2
  H,1,R3,2,A3
  H,1,R4,2,A4,3,D4
  H,2,R5,1,A5,3,D5
  N,2,R6,1,A6,5,D6
  H,6,R7,2,A7,1,D7
  H,6,R8,2,A8,7,D8
    Variables:
    R2=1.32504
    R3=1.07282
    R4=1.07652
    R5=1.07649
    R6=1.37134
    R7=0.99236
    R8=0.9901
    A3=120.25829
    A4=122.22084
    A5=119.72605
    A6=127.11859
    A7=121.09012
    A8=121.23418
    D4=180.
    D5=0.
    D6=180.
    D7=0.
    D8=180.
```

```
-----
# RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

Vinyl Amine C1 Opt + Freq

0,1
  C
  C,1,CC
  H,1,CH1,2,H1CC
  H,1,CH2,2,H2CC,3,Dih1
  H,2,CH3,1,H3CC,3,Dih2
  N,2,CN,1,NCC,3,Dih3
  H,6,NH4,2,H4NC,1,Dih4
  H,6,NH5,2,H5NC,1,Dih5

  CC=1.32169
```

```

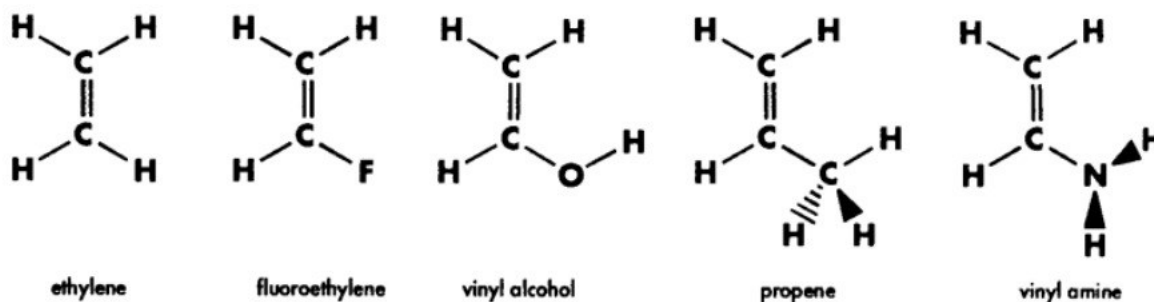
CH1=1.07327
H1CC=120.55484
CH2=1.07683
H2CC=122.14921
Dih1=181.46309
CH3=1.07667
H3CC=120.00722
Dih2=-1.05669
CN=1.39337
NCC=126.67117
Dih3=175.40625
NH4=0.99859
H4NC=114.14032
Dih4=16.37287
NH5=0.99788
H5NC=114.13914
Dih5=145.1186

```

Latihan 15:

Frekuensi Vinyl Series.

Lakukan penghitungan frekuensi pada anggota deret vinil di bawah ini (hanya energi minima terendah):



Vinyl alcohol dan vinyl amine sudah dikerjakan pada latihan sebelumnya.

Jika sudah dijalankan semuanya, gambarkan efek substituent/pengganti pada mode vibrasi yang dihubungkan dengan ikatan rangkap C=C dalam sistem ini.

Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31G(D) Freq Test
```

```
Ethylene Frequencies
```

```

0,1
C
C,1,R(C-C)
H,1,R(C-H),2,A(CCH)
H,1,R(C-H),2,A(CCH),3,180.
H,2,R(C-H),1,A(CCH),3,0.
H,2,R(C-H),1,A(CCH),3,180.

```

```

R(C-C)=1.31696
R(C-H)=1.07601
A(CCH)=121.81335

```

```
#T RHF/6-31G(D) Freq Test
```

```
FluoroEthylene Frequencies
```

```
0,1
```

```

C
C,1,C2-C1
F,1,C1-F3,2,F3-C1-C2
H,1,H4-C1,2,H4-C1-C2,3,180.
H,2,H5-C2,1,H5-C2-C1,3,0.
H,2,H6-C2,1,H6-C2-C1,3,180.

```

```

C2-C1=1.30860
C1-F3=1.32910
H4-C1=1.07220
H5-C2=1.07370
H6-C2=1.07260
F3-C1-C2=122.35740
H4-C1-C2=125.71470
H5-C2-C1=121.52230
H6-C2-C1=119.78380
-----

```

```
#T RHF/6-31G(d) Freq Test
```

```
Propene CCCH=0 RHF/6-31G(d) Frequencies
```

```

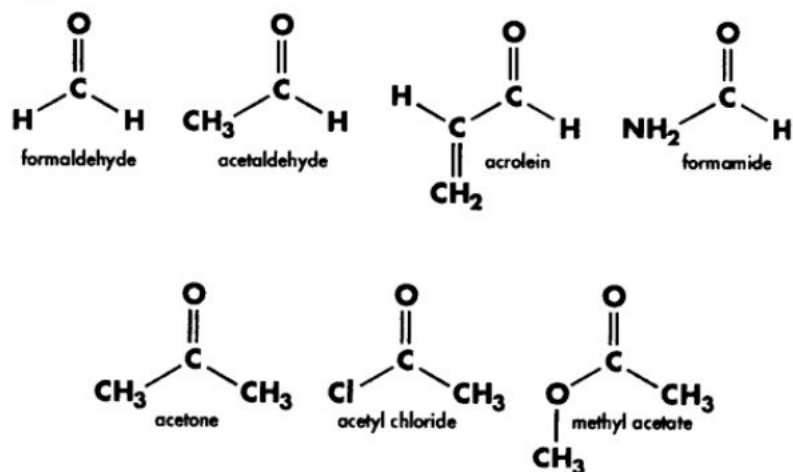
0 1
6      1.281948      0.164710      0.000000
6      0.000000      0.473222      0.000000
6     -1.130350     -0.516977      0.000000
1      1.620546     -0.857728      0.000000
1      2.045038      0.922802      0.000000
1     -0.285763      1.513801      0.000000
1     -0.763538     -1.537412      0.000000
1     -1.762935     -0.383599      0.873865
1     -1.762935     -0.383599     -0.873865

```

Latihan 16:

Uluran Karbonil oleh Substituent.

Menginvestigasi berbagai senyawa karbonil. Periksalah frekuensi untuk sistem yang tergambar di bawah ini dan tentukan frekuensi yang menyertai uluran karbonil dalam setiap kasus. Juga temukan puncak karakteristik yang dihasilkan oleh hidrogen tunggal yang terikat dengan karbonil.



Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31G(D) Freq Test
```

```
Acetaldehyde Frequencies
```

```

0 1
C
C,1,R2
H,1,R3,2,A3

```

H,1,R4,2,A4,3,D4
H,1,R4,2,A4,3,-D4
O,2,R6,1,A6,3,0.
H,2,R7,1,A7,3,180.

Variables:

R2=1.50440942
R3=1.08165023
R4=1.08673005
R6=1.1876197
R7=1.09551067
A3=110.25886453
A4=109.80463873
A6=124.39757214
A7=115.3346051
D4=-121.19440341

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Acrolein CCCO=180 Frequencies

0,1
C
C,1,C3C2
C,2,C2C1,1,CCC
O,3,CO,2,CCO,1,180.
H,1,C3Ha,2,CC3Ha,3,0.
H,1,C3Hb,2,CC3Hb,3,180.
H,2,C2H,1,CC2H,3,180.
H,3,CHO,2,AHCC,4,180.

C3C2=1.3211
C2C1=1.4783
CO=1.1898
C3Ha=1.0769
C3Hb=1.0745
C2H=1.0754
CHO=1.0947
CCC=121.2833
CCO=123.8522
CC3Ha=121.5307
CC3Hb=122.0847
CC2H=122.383
AHCC=115.2506

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Formamide (Planar) Frequencies

0,1
N
C,1,CN
O,2,CO,1,NCO
H,2,CH,1,HCO,3,180.
H,1,NH1,2,CNH1,4,180.
H,1,NH2,2,CNH2,3,180.

CN=1.34888
CO=1.19266
NCO=124.94957
CH=1.09095
HCO=112.65747

NH1=0.99568
CNH1=119.32762
NH2=0.9929
CNH2=121.79184

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Acetone Frequencies

0 1
C
O,1,R2
C,1,R3,2,A3
C,1,R3,2,A3,3,180.
H,3,R5,1,A5,2,0.
H,4,R5,1,A5,2,0.
H,3,R7,1,A7,2,D7
H,3,R7,1,A7,2,-D7
H,4,R7,1,A7,2,D7
H,4,R7,1,A7,2,-D7
Variables:
R2=1.1921
R3=1.51396007
R5=1.0811096
R7=1.08633032
A3=121.68754173
A5=109.80375921
A7=110.35275484
D7=-120.84885581

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Acetyl Chloride Frequencies

0,1
C
C,1,cc
Cl,1,cc1,2,cccl
O,1,co,2,cco,3,180.
H,2,ch,1,hcc,4,0.
H,2,ch2,1,h2cc,5,hcch
H,2,ch2,1,h2cc,5,-hcch

cc=1.502591
cc1=1.783981
co=1.16731
ch=1.080758
ch2=1.083045
cccl=112.850644
cco=127.0641
hcc=108.619941
h2cc=109.753188
hcch=120.704399

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Methyl Acetate Frequencies

0,1
C

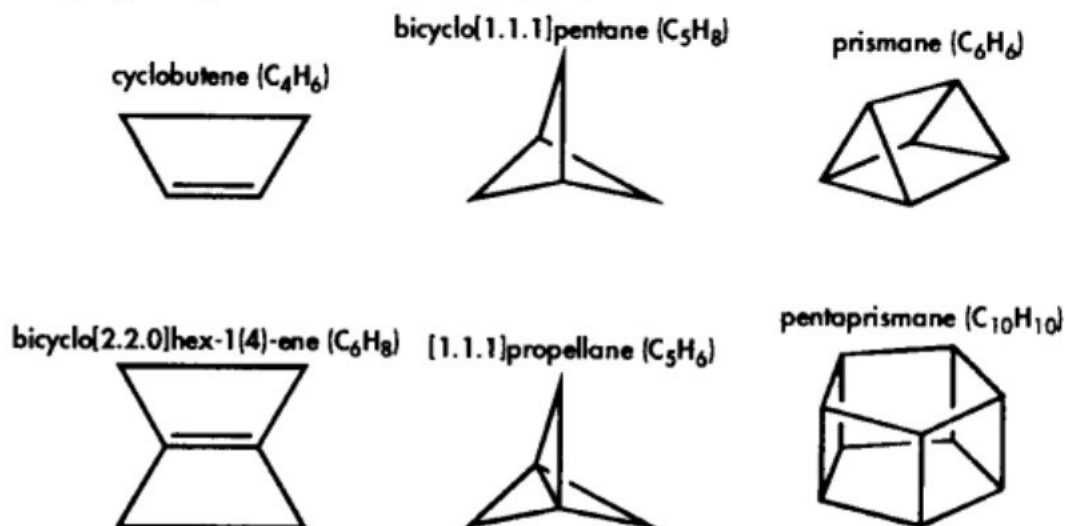
O, 1, O2C1
 O, 1, O3C1, 2, O3C1O2
 C, 1, C4C1, 2, C4C1O2, 3, 180.
 C, 3, C5O3, 1, C5O3C1, 2, 0.
 H, 4, H6C4, 1, H6C4C1, 2, 0.
 H, 4, H7C4, 1, H7C4C1, 6, DIH1
 H, 4, H7C4, 1, H7C4C1, 6, -DIH1
 H, 5, H9C5, 3, H9C5O3, 1, 180.
 H, 5, H10C5, 3, H10C5O3, 9, DIH2
 H, 5, H10C5, 3, H10C5O3, 9, -DIH2

O2C1=1.187949
 O3C1=1.32657
 C4C1=1.504318
 C5O3=1.416448
 H6C4=1.079719
 H7C4=1.083856
 H9C5=1.0788
 H10C5=1.080465
 O3C1O2=123.383226
 C4C1O2=125.203395
 C5O3C1=116.939254
 H6C4C1=109.611316
 H7C4C1=109.722903
 H9C5O3=105.873967
 H10C5O3=110.567408
 DIH1=120.969481
 DIH2=119.460829

Latihan 17:

Hidrokarbon kaku.

Lakukan penghitungan frekuensi untuk setiap senyawa hidrokarbon kaku.



Untuk 4 sistem yang lebih kecil, tentukan frekuensi prediksi dibandingkan dengan data spektra IR eksperimen yang diberikan di bawah ini. Identifikasikan tipe simetri untuk mode normal yang berhubungan dengan setiap puncak yang ditentukan.

Sistem

Puncak IR menonjol ($/cm$)

Cyclobutene	2955, 2916, 2933, 635
Bicyclo(2.2.0)hex-1(4)-energi	2933, 2966, 1226
Bicyclo(1.1.1)pentane	2976, 2973, 2878
[1.1.1]Propellane	611, 3020, 3079

Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31G(D) Freq Test

CycloButene Frequencies

0,1
X
X 1 R
C 1 CDC 2 90.
C 1 CDC 2 90. 3 180.
C 2 CSC 1 90. 3 0.
C 2 CSC 1 90. 3 180.
H 3 CH1 1 HCX 2 180.
H 4 CH1 1 HCX 2 180.
X 5 1.0 2 ZCY 1 180.
X 6 1.0 2 ZCY 1 180.
H 5 CH3 9 HAL 2 90.
H 5 CH3 9 HAL 2 -90.
H 6 CH3 10 HAL 2 90.
H 6 CH3 10 HAL 2 -90.

R 1.51019428
CDC 0.6611519
CSC 0.78117691
CH1 1.0753187
HCX 133.49316595
ZCY 136.20273775
CH3 1.08555694
HAL 54.32036873

--link1--
#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Bicyclo[2.2.0]Hex-1(4)-ene Frequencies

0 1
C
C 1 R1
C 1 R2 2 A2
C 1 R2 2 A2 3 180.
C 2 R2 1 A2 3 0.
C 2 R2 1 A2 3 180.
H 3 R3 1 A3 2 D1
H 3 R3 1 A3 2 -D1
H 4 R3 1 A3 2 D1
H 4 R3 1 A3 2 -D1
H 5 R3 2 A3 1 D1
H 5 R3 2 A3 1 -D1
H 6 R3 2 A3 1 D1
H 6 R3 2 A3 1 -D1

R1 1.29815436
R2 1.52625112
R3 1.08502773
A2 95.58613575
A3 116.62753889
D1 114.61591138

--link1--
#T RHF/6-31G(D) Freq Test
```

Bicyclo[1.1.1]pentane Frequencies

```
0,1
X
C 1 rd
C 1 rc 2 90.
C 1 rd 3 90. 2 180.
C 1 rc 3 120. 2 90.
C 1 rc 3 120. 2 -90.
X 2 1. 1 90. 3 0.
X 4 1. 1 90. 3 0.
H 2 rha 7 90. 3 180.
H 4 rha 8 90. 3 180.
H 3 rhb 1 a1 6 0.
H 3 rhb 1 a1 5 0.
H 5 rhb 1 a1 3 0.
H 5 rhb 1 a1 6 0.
H 6 rhb 1 a1 3 0.
H 6 rhb 1 a1 5 0.
```

```
rd 0.934993
rc 1.230832
rha 1.082304
rhb 1.084619
a1 124.514712
```

--link1--

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

1.1.1-Propellane Frequencies

```
0,1
X
C,1,R1
C,1,R1,2,120.
C,1,R1,2,120.,3,180.
C,1,R2,2,90.,3,90.
C,1,R2,2,90.,3,-90.
H,2,R3,1,A1,5,90.
H,2,R3,1,A1,5,-90.
H,3,R3,1,A1,5,90.
H,3,R3,1,A1,5,-90.
H,4,R3,1,A1,5,90.
H,4,R3,1,A1,5,-90.
```

```
R1 1.289018
R2 0.77213
R3 1.075764
A1 122.700366
```

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

Prismane Frequencies

```
0 1
X1
X2 X1 1.
X3 X2 R1 X1 90.
X4 X2 R1 X1 90. X3 180.
C1 X3 R2 X2 90. X1 0.
C2 X3 R2 X2 90. C1 120.
C3 X3 R2 X2 90. C1 -120.
C4 X4 R2 X2 90. X1 0.
C5 X4 R2 X2 90. C4 120.
C6 X4 R2 X2 90. C4 -120.
H1 C1 R3 X3 A1 X2 180.
H2 C2 R3 X3 A1 X2 180.
H3 C3 R3 X3 A1 X2 180.
H4 C4 R3 X4 A1 X2 180.
```

```

H5 C5 R3 X4 A1 X2 180.
H6 C6 R3 X4 A1 X2 180.
    Variables:
R1 0.77443279
R2 0.87003963
R3 1.07377336
A1 137.50941132

--link1--
#T RHF/6-31G(D) Freq Test

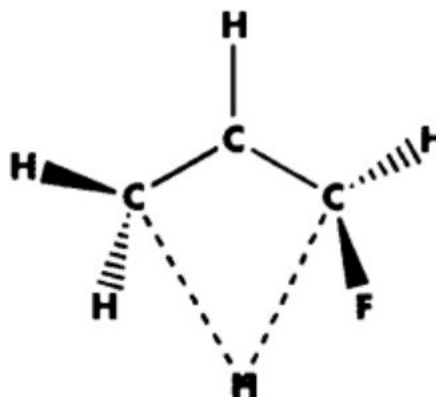
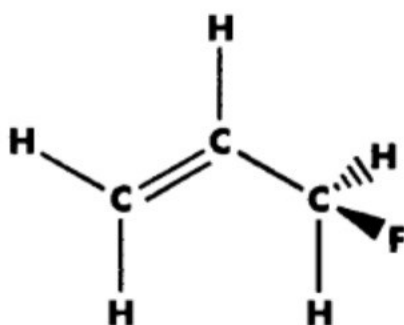
Pentaprismane Frequencies

0 1
X1
X2 X1 1.
X3 X2 R1 X1 90.
X4 X2 R1 X1 90. X3 180.
C1 X3 R2 X2 90. X1 0.
C2 X3 R2 X2 90. C1 72.
C3 X3 R2 X2 90. C1 -72.
C4 X3 R2 X2 90. C1 144.
C5 X3 R2 X2 90. C1 -144.
C6 X4 R2 X2 90. X1 0.
C7 X4 R2 X2 90. C6 72.
C8 X4 R2 X2 90. C6 -72.
C9 X4 R2 X2 90. C6 144.
C10 X4 R2 X2 90. C6 -144.
H1 C1 R3 X3 A1 X2 180.
H2 C2 R3 X3 A1 X2 180.
H3 C3 R3 X3 A1 X2 180.
H4 C4 R3 X3 A1 X2 180.
H5 C5 R3 X3 A1 X2 180.
H6 C6 R3 X4 A1 X2 180.
H7 C7 R3 X4 A1 X2 180.
H8 C8 R3 X4 A1 X2 180.
H9 C9 R3 X4 A1 X2 180.
H10 C10 R3 X4 A1 X2 180.
    Variables:
R1 0.77896834
R2 1.3198382
R3 1.08221317
A1 146.71288896

```

Latihan 18:

Geseran hidrogen pada permukaan energi potensial C_3H_5F .



Tentukan apakah struktur pada sebelah kanan itu adalah struktur transisi untuk reaksi ini berdasarkan optimasi dan penghitungan frekuensi dalam ketiadaan frekuensi imajiner?

BAGIAN D: KIMIA MODEL

Prosedur Umum Memprediksi Energi Total

Riset nyata dengan dengan *Gaussian* tidak hanya melibatkan molekul yang lebih besar tetapi juga melakukan multipel penghitungan dalam menginvestigasi sistem. Berikut ini contoh prosedur yang dapat digunakan untuk memprediksi energi total sistem.

- Melakukan optimasi geometri level rendah dengan basis set ukuran medium, sebagai contoh, penghitungan Hartree-Fock (HF) atau B3LYP Density Functional Theory (DFT) dengan basis set 6-31G(d). (Untuk sistem sangat besar, basis set lebih kecil mungkin diperlukan).
- Memprediksi titik nol atau energi termal dengan menjalankan job frekuensi pada geometri teroptimasi menggunakan basis set dan metode yang sama. (Catat bahwa dua tahap ini dapat dijalankan via job *Gaussian* tunggal via kata-kunci Opt Freq)
- Jika layak secara komputasi, perbaikan struktur dengan menggunakannya sebagai titik awal untuk optimasi yang lebih akurat (menggunakan basis set yang lebih besar dan/atau menjalankan pada level teori tinggi).
- Menjalankan penghitungan energi SP level sangat tinggi - sebagai contoh, MP4 atau QCISD(T) – pada struktur teroptimasi terbaru, menggunakan basis set besar. Energi akhir harus dihitung pada kimia model paling akurat yang praktis untuk sistem. Juga dapat memilih untuk menghitung energi menggunakan metode senyawa akurasi tinggi.

Sekali tahap-tahap ini selesai, energi lalu dapat dihitung sebagai sumber energi SP akhir dan titik nol atau energi termal.

Suatu kimia model biasanya mengandung kombinasi metode teoretis dengan suatu basis set. Setiap pasangan unik metode dengan basis set merepresentasikan perkiraan yang berbeda untuk persamaan Schrodinger. Hasil sistem berbeda umumnya hanya dapat dibandingkan ketika telah diprediksi via kimia model yang sama. Kimia model berbeda dapat dibandingkan dan diuji dengan membandingkan hasilnya pada sistem yang sama dengan yang lain dan dengan hasil-hasil eksperimen.

Dalam tabel di bawah ini terdapat variasi kimia model yang dapat didefinisikan via metode ab initio tradisional dan basis set standar:

		Electron Correlation →					Full CI
		HF	MP2	MP3	MP4	QCISD(T)	
B a s i s S e t	Minimal STO-3G						
	Split valence 3-21G						
	Polarized 6-31G(d)						
	6-311G(d,p)						
	Diffuse 6-311+G(d,p)						
	High ang. momentum 6-311+G(2d,p)						
	6-311++G(3df,3pd)						
	...						
∞	HF Limit						Schrödinger Equation

Setiap sel dalam tabel mendefinisikan suatu kimia model. Kolom sesuai dengan metode teori dan baris sesuai dengan basis set. Sel dalam pojok kanan bawah merupakan penyelesaian eksak persamaan Schrodinger. Full CI (Configuration Interaction) yang menggunakan basis set fleksibel tak terbatas adalah penyelesaian eksak.

Sel pertama dalam baris terakhir tabel menggambarkan batas HF: perkiraan terbaik yang dapat diperoleh tanpa mengambil korelasi elektron dalam laporan. Tempatnya pada tabel agak jauh dari penyelesaian eksak. Walau dalam beberapa kasus, hasil yang agak bagus dapat diperoleh hanya dengan teori HF, dan dalam banyak hal lain, rentang performa-nya dari hanya sedang sampai agak jelek.

Memilih suatu kimia model hampir selalu menjadi pilihan sulit antara akurasi dan harga komputasi. Metode yang lebih akurat dan basis set lebih besar membuat job berjalan lebih lama.

Terminologi

Untuk menandai kimia model digunakan penamaan konvensi:

metode_energi/basis_set_energi // metode_geometri/basis_set_geometri

dimana model sebelah kiri tanda // adalah tempat dimana energi dihitung, dan model sebelah kanan tanda // adalah tempat geometri molekuler dioptimasi.

Contoh:

RHF/6-31+G(d,p)//RHF/6-31D(d) : penghitungan energi dilakukan menggunakan teori HF dan basis set 6-31+G(d,p) pada struktur yang sebelumnya dioptimasi dengan teori HF dan basis set 6-31D(d).
MP4/6-311+G(2d,p)//MP2/6-31G(d) : penghitungan energi SP MP4 menggunakan basis set 6-311+G(2d,p) yang dihitung pada geometri MP2/6-31G(d)

Rekomendasi untuk Memilih Model Riset

Tabel berikut meringkas beberapa rekomendasi kimia model level riset untuk memprediksi energi total sistem molekuler berbagai ukuran.

Model Chemistry	MAD [†] /Max. Error on G2 Molecule Set	Range of Applicability [# heavy atoms]	Relative Cost
AM1 // AM1	19.7/176.3	many hundreds	1
B3LYP/6-31G(d) // AM1	11.7/54.2	hundreds	2.5
B3LYP/6-31G(d) // HF/3-21G(d)	8.0/54.2	100	10
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // HF/6-31G(d) [‡]	~3.2/~21.2	50-75	40-50
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d)	2.7/12.5	50	50-100
CBS-4	2.0/7.0	25	80-100
CBS-Q	1.0/3.8	10	400-800
CBS-APNO	0.5/1.5	5	>5000

[†] Mean absolute deviation.

[‡] Larger, floppy molecules might need to be optimized with a smaller basis set.

Strategi umum yang dimunculkan oleh tabel ini adalah untuk memilih penghitungan yang paling akurat yang secara komputasi praktis diberikan untuk ukuran sistem yang diberikan. Catat bahwa untuk metode harga rendah, perlu untuk menambah fungsi difusi dan/atau fungsi polarisasi tambahan pada atom hidrogen yang cocok untuk sistem yang diteliti.

Semua model memasukkan koreksi zero-point via penghitungan frekuensi pada geometri teroptimasi dan menggunakan metode yang sama. Zero-point dan koreksi energi termal biasanya dihitung dengan kimia model yang sama ketika optimasi geometri. Tetapi dapat juga memilih untuk mengikuti cara praktis umum yang selalu menggunakan kimia model HF/6-31G(d) untuk memprediksi zero-point dan energi termal. Tentu saja, penghitungan frekuensi tersebut harus mengikuti optimasi geometri HF/6-31G(d).

Bab 4: Pengaruh Basis Set

Suatu basis set (himpunan fungsi dasar) adalah deskripsi matematik orbital dalam suatu sistem (kombinasi bergantian untuk memperkirakan fungsi gelombang elektronik total) yang digunakan untuk melakukan penghitungan teoretis. Basis set yang lebih besar memperkirakan orbital lebih tepat dengan menentukan beberapa restriksi pada lokasi elektron dalam ruang. Dalam gambaran mekanika quantum yang benar, elektron memiliki suatu probabilitas terbatas keberadaannya dalam ruang.

Basis set standar untuk penghitungan struktur elektronik menggunakan kombinasi linier fungsi gaussian untuk membentuk orbital. *Gaussian* menawarkan rentang lebar basis set yang sudah didefinisikan, yang dapat diklasifikasikan dengan jumlah dan tipe fungsi dasar (basis functions) yang dikandungnya. Basis set menetapkan suatu grup fungsi dasar kepada setiap atom dalam suatu molekul untuk memperkirakan orbitalnya. Fungsi dasar ini sendiri disusun dari kombinasi linier fungsi gaussian; fungsi dasar tersebut disebut sebagai *fungsi terkontrak* (contracted function), dan fungsi gaussian komponen disebut sebagai *primitif*. fungsi dasar berisi fungsi gaussian tunggal yang disebut sebagai tak-terkontrak (uncontracted).

Arti Notasi Himpunan Basis

Center #	Atom type	# Contracted Gaussians	Exp. Scale factor	Contraction Coefficients
1	0	4	1.00	
S				
			0.8832728600D+03	0.1755062800D-01
			0.1331292800D+03	0.1228292230D+00
			0.2990640790D+02	0.4348835840D+00
			0.7978677160D+01	0.5600108040D+00
SP		3	1.00	
			0.1619444664D+02	-0.1134010030D+00
			0.3780086022D+01	-0.1772864660D+00
			0.1070983575D+01	0.1150407930D+01
SP		1	1.00	
			0.2838798407D+00	0.1000000000D+01
D		1	1.00	
			0.8000000000D+00	0.1000000000D+01

Definisi:

Orbital-orbital molekuler dikembangkan sebagai suatu kombinasi linier orbital-orbital atomik atau “fungsi basis”. Kumpulan fungsi-fungsi basis disebut *basis set*

$$\psi = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu} \phi_{\mu}$$

Fungsi basis sebagai suatu himpunan fungsi matematik yang didesain untuk memberikan fleksibilitas maksimum kedalam orbi-orbital molekuler.

Basis set Minimal

Basis set minimal mengandung jumlah minimum fungsi dasar yang dibutuhkan untuk setiap atom, seperti contoh berikut:

H: 1s

C: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

Basis set minimal menggunakan orbital tipe atomik ukuran tertentu. Basis set STO-3G adalah basis set minimal (walaupun mungkin bukan basis set terkecil). Basis set ini menggunakan 3 primitif gaussian setiap fungsi dasar, sesuai namanya "3G". "STO" bermaksud "Slater-Type Orbital", dan basis set STO-3G memperkirakan orbital Slater dengan fungsi gaussian.

Basis set minimal adalah basis set dengan satu fungsi dasar untuk setiap orbital atom yang diperlukan untuk menggambarkan atom bebas, seperti yang terkandung dalam deskripsi matematika berikut:

$$c_1 e^{-ib_1 r^2} + c_2 e^{-ib_2 r^2} + c_3 e^{-ib_3 r^2}$$

Carbon atom :

S 3 1.00

exponent	s coefficient	p coefficient
.7161683735D+02	.1543289673D+00	
.1304509632D+02	.5353281423D+00	
.3530512160D+01	.4446345422D+00	

SP 3 1.00

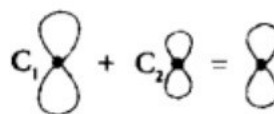
.2941249355D+01	-.9996722919D 01	.1559162750D+00
.6834830964D+00	.3995128261D+00	.6076837186D+00
.2222899159D+00	.7001154689D+00	.3919573931D+00

Split Valence Basis Sets

Cara pertama dimana suatu basis set dapat dibuat lebih besar adalah dengan menambah jumlah fungsi dasar per atom. *Basis set Split Valence*, seperti 3-21G dan 6-31G, memiliki dua (atau lebih) ukuran fungsi dasar untuk setiap orbital valensi. Sebagai contoh, hidrogen dan karbon digambarkan sebagai:

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz'



dimana orbital utama dan bukan utama berbeda dalam ukuran.

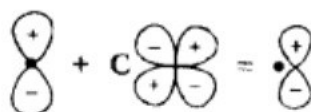
Basis set *double zeta*, seperti basis set *Dunning-Huzinaga* (D95), membentuk semua orbital molekul dari kombinasi linier dua ukuran fungsi untuk setiap orbital atomik. Demikian pula basis set *triple split valence*, seperti 6-311G, menggunakan 3 ukuran fungsi terkontrak untuk setiap tipe orbital.

Atom Carbon : 6-31G

S	6	1.00		
		exponent	s coefficient	p coefficient
		.3047524880D+04	.1834737130D-02	
		.4573695180D+03	.1403732280D-01	
		.1039486850D+03	.6884262220D-01	
		.2921015530D+02	.2321844430D+00	
		.9286662960D+01	.4679413480D+00	
		.3163926960D+01	.3623119850D+00	
SP	3	1.00		
		.7868272350D+01	-.1193324200D+00	.6899906660D-01
		.1881288540D+01	-.1608541520D+00	.3164239610D+00
		.5442492580D+00	.1143456440D+01	.7443082910D+00
SP	1	1.00		
		.1687144782D+00	.1000000000D+01	.1000000000D+01

Polarized Basis Sets (Basis set terpolarisasi)

Split Valence basis set membolehkan orbital untuk mengubah ukuran, tetapi bukan untuk mengubah bentuk. Polarized Basis set menghilangkan batasan ini dengan menambah orbital dengan momentum angular di luar apa yang diperlukan untuk keadaan dasar untuk gambaran setiap atom. Sebagai contoh, Polarized Basis set menambah fungsi d ke atom karbon dan fungsi f ke logam transisi, beberapa yang lain menambah fungsi p ke atom hidrogen.



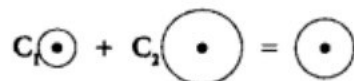
Sejauh ini Polarized Basis set yang digunakan adalah hanya 6-31G(d). Namanya menunjukkan bahwa ini adalah basis set 6-31G dengan fungsi d ditambahkan ke atom berat. Basis set ini menjadi sangat umum untuk penghitungan yang melibatkan sampai sistem ukuran medium. Basis set ini dikenal juga sebagai 6-31G*. Polarized Basis set populer yang lain adalah 6-31G(d,p), juga dikenal sebagai 6-31G**, yang menambah fungsi p ke atom hidrogen dalam penambahan ke fungsi d pada atom berat.

Atom Carbon : 6-31G*

S	6	1.00		
		exponent	s coefficient	p coefficient
		.3047524880D+04	.1834737130D-02	
		.4573695180D+03	.1403732280D-01	
		.1039486850D+03	.6884262220D-01	
		.2921015530D+02	.2321844430D+00	
		.9286662960D+01	.4679413480D+00	
		.3163926960D+01	.3623119850D+00	
SP	3	1.00		
		.7868272350D+01	-.1193324200D+00	.6899906660D-01
		.1881288540D+01	-.1608541520D+00	.3164239610D+00
		.5442492580D+00	.1143456440D+01	.7443082910D+00
SP	1	1.00		
		.1687144782D+00	.1000000000D+01	.1000000000D+01
D	1	1.00		
		.8000000000D+00	.1000000000D+01	

Diffuse Functions (Fungsi difusi)

Fungsi difusi adalah versi ukuran besar dari fungsi tipe *s*- dan *p*- (sumbu lawan fungsi ukuran valensi standar). Fungsi ini membolehkan orbital untuk menempati bagian ruang yang lebih besar. Basis set dengan fungsi difusi penting untuk sistem dimana elektron relatif jauh dari inti: molekul dengan pasangan bebas, anion dan sistem lain dengan muatan negatif signifikan, sistem dalam keadaan tereksitasi, sistem dengan potensial ionisasi rendah, deskripsi keasamaan absolut dan sebagainya.



Basis set 6-31+G(d) adalah basis set 6-31G(d) dengan fungsi difusi ditambahkan ke atom berat. Versi rangkap plus, 6-31++G(d), menambah fungsi difusi ke atom hidrogen juga. Fungsi difusi pada atom hidrogen kadang-kadang membuat perbedaan akurasi yang signifikan.

Atom Carbon : 6-31+G:

```
S 6 1.00
      exponent      s coefficient      p coefficient
.3047524880D+04 .1834737130D-02
.4573695180D+03 .1403732280D-01
.1039486850D+03 .6884262220D-01
.2921015530D+02 .2321844430D+00
.9286662960D+01 .4679413480D+00
.3163926960D+01 .3623119850D+00
SP 3 1.00
.7868272350D+01 -.1193324200D+00 .6899906660D-01
.1881288540D+01 -.1608541520D+00 .3164239610D+00
.5442492580D+00 .1143456440D+01 .7443082910D+00
SP 1 1.00
.1687144782D+00 .1000000000D+01 .1000000000D+01
SP 1 1.00
.4380000000D-01 .1000000000D+01 .1000000000D+01
```

Contoh pada format HyperChem untuk atom C dengan basis set 6-31+G

```
! BASIS SET = "6-31+G"
!
C:
; (11s,5p) -> [4s,3p]
Shells = 4
Shell1 = [ S 6 1.00 ]
1 3047.5249000 0.0018347
2 457.3695100 0.0140373
3 103.9486900 0.0688426
4 29.2101550 0.2321844
5 9.2866630 0.4679413
6 3.1639270 0.3623120
Shell2 = [ SP 3 1.00 ]
1 7.8682724 -0.1193324 0.0689991
2 1.8812885 -0.1608542 0.3164240
3 0.5442493 1.1434564 0.7443083
Shell3 = [ SP 1 1.00 ]
1 0.1687144 1.0000000 1.0000000
Shell4 = [ SP 1 1.00 ]
1 0.0438000 1.0000000 1.0000000
```

Detail Basis set

Konsep polarisasi sering merupakan hal yang sulit untuk dimasukkan. Siswa biasanya akan bertanya, “Kenapa mesti memasukkan fungsi d pada atom baris pertama seperti karbon?” Suatu analogi yang baik untuk menjelaskan ini adalah hibridisasi orbital yang didiskusikan dalam Teori Ikatan valensi. Sebagai contoh, orbital sp^3 terbentuk pada karbon dengan mencampur orbital $2s$ berisi dan orbital $2p$ berisi sebagian. Perluasan yang lazim adalah membolehkan beberapa sumbangan kecil dari orbital $3d$ kosong juga. Demikian juga, fungsi difusi dapat dianggap sebagai pencampuran orbital-orbital $3d$.

Fungsi polarisasi d mengandung 6 tipe Cartesian, yang telah ditambah karakter s ke 5 tipe murni, atau mereka sendiri dapat menjadi 5 tipe murni yang sebenarnya.

$$\text{Cartesian} : d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

$$\text{Murni} : d_{z^2 - r^2}, d_{x^2 - y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

Setiap basis set polarisasi memasukkan tipe mana saja yang digunakan sebagai bagian definisinya. Dapat juga ditentukan kegunaan satu atau tipe lain dengan jelas dengan memasukkan kata-kunci 5D atau 6D dalam bagian route, begitu juga kata-kunci 7F dan 10F digunakan untuk fungsi dasar momentum anguler yang lebih tinggi.

Contoh : Optimasi Metanol vs Anion Metoksida

Jalankan optimasi geometri metanol (bentuk gauche/kaku) dan anion metoksida menggunakan basis set 6-31G(d) dan 6-31+G(d) untuk menentukan efek fungsi difusi pada struktur prediksi.

Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31G(D) Opt Test

Methanol 6-31G(D) Structure

0 1
C
O,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4
H,1,R4,2,A4,3,-D4
H,2,R6,1,A6,3,180.
Variables:
R2=1.399645
R3=1.081060
R4=1.087345
R6=0.946290
A3=107.159
A4=112.008
A6=109.406
D4=118.774

--Link1--
#T RHF/6-31+G(D) Opt Test

Methanol 6-31+G(D) Structure

0 1
C
```

```

O,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4
H,1,R4,2,A4,3,-D4
H,2,R6,1,A6,3,180.
Variables:
R2=1.401858
R3=1.080467
R4=1.086479
R6=0.946353
A3=106.959
A4=111.691
A6=110.346
D4=118.764

--Link1--
#T RHF/6-31G(D) Opt Test

Methoxide Anion 6-31G(D) Structure

-1,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,120.
H,1,AH,2,HAB,3,-120.

AB=1.310651
AH=1.133220
HAB=116.537

--Link1--
#T RHF/6-31+G(D) Opt Test

Methoxide Anion 6-31+G(D) Structure

-1,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,120.
H,1,AH,2,HAB,3,-120.

AB=1.330449
AH=1.121031
HAB=114.991868

--Link1--
#T RHF/6-311++G(3df,2pd) Opt Test

Methoxide Anion HF Basis Set Limit

-1,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,120.
H,1,AH,2,HAB,3,-120.

AB=1.330449
AH=1.121031
HAB=114.991868

```

Perlihatkan pada output bahwa hasilnya sebagai berikut:

Methanol	6-31G(d)	6-31+G(d)	Experiment
CO bond	1.3966	1.4019	1.427±0.007
CH bond	1.0873	1.0865	1.096±0.01
OH bond	0.9463	0.9464	0.956±0.015
COH angle	109.406	110.346	108.9±2.0
HCH angle	108.4127	108.6555	109.3±0.75
OCH angle	112.008	111.691	

Methoxide anion	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311++G(3df,2pd)
CO bond	1.3107	1.3304	1.3223
CH bond	1.1332	1.121	1.1209
HCH angle	101.5713	103.4298	103.2904
OCH angle	116.537	114.9919	115.1097

Fungsi difusi memiliki efek sangat kecil pada struktur optimasi metanol tetapi mempengaruhi sudut ikatan secara signifikan pada muatan negatif anion metoksida. Dapat disimpulkan bahwa fungsi difusi diperlukan untuk menghasilkan suatu struktur akurat untuk anion dengan membandingkan dua geometri hitungan dengan yang diprediksi menggunakan HF dengan basis set sangat besar (yang semestinya mengeliminasi efek basis set).

High Angular Momentum Basis Set

Basis set yang lebih besar berguna untuk banyak sistem. Basis set tersebut menambahkan multipel fungsi polarisasi per atom ke basis set *triple zeta*. Sebagai contoh, basis set 6-31G(2d) menambah 2 fungsi *d* untuk setiap atom berat, sedangkan basis set 6-311++G(3df,3pd) berisi 3 set fungsi daerah valensi, fungsi difusi pada atom berat dan hidrogen, dan multipel fungsi polarisasi: 3 fungsi *d* dan 1 fungsi *f* pada atom berat dan 3 fungsi *p* dan 1 fungsi *d* pada atom hidrogen. Basis set tersebut berguna untuk menggambarkan interaksi antar elektron-elektron dalam metode korelasi elektron: tetapi umumnya tidak diperlukan untuk penghitungan HF.

Contoh atom Carbon: 6-311++G(3df,3pd)

```
! BASIS SET = "6-311++G(3df,3pd)"
!
C:
; (12s,6p,3d,1f) -> [5s,4p,3d,1f]
Shells = 9
Shell11 = [ S 6 1.00 ]
1 4563.2400000 0.00196665
2 682.0240000 0.0152306
3 154.9730000 0.0761269
4 44.4553000 0.2608010
5 13.0290000 0.6164620
6 1.8277300 0.2210060
Shell12 = [ SP 3 1.00 ]
1 20.9642000 0.1146600 0.0402487
```

```

2      4.8033100      0.9199990      0.2375940
3      1.4593300      -0.00303068     0.8158540
Shell13 = [ SP  1 1.00 ]
1      0.4834560      1.0000000      1.0000000
Shell14 = [ SP  1 1.00 ]
1      0.1455850      1.0000000      1.0000000
Shell15 = [ SP  1 1.00 ]
1      0.0438000      1.0000000      1.0000000
Shell16 = [ D   1 1.00 ]
1      2.5040000      1.0000000
Shell17 = [ D   1 1.00 ]
1      0.6260000      1.0000000
Shell18 = [ D   1 1.00 ]
1      0.1565000      1.0000000
Shell19 = [ F   1 1.00 ]
1      0.8000000      1.0000000

```

Beberapa basis set besar menetapkan set fungsi polarisasi berbeda untuk atom berat tergantung pada baris tempatnya dalam tabel periodik. Sebagai contoh, basis set 6-311+(3df,2df,p) menempatkan 3 fungsi *d* dan 1 fungsi *f* pada atom berat pada baris kedua atau lebih tinggi dari tabel periodik, menempatkan 2 fungsi *d* dan 1 fungsi *f* pada baris pertama atom berat dan 1 fungsi *p* pada atom hidrogen. Perhatikan bahwa kimia kuantum mengabaikan H dan He ketika menomori baris pada sistem periodik unsur.

Contoh : Jarak Ikatan PO

Panjang ikatan teroptimasi dalam PO akan memberikan ilustrasi efek basis set yang lebih besar.

Di bawah ini terlihat harga prediksi untuk beberapa basis set medium dan besar (semua optimasi dijalankan pada level teori B3LYP):

Basis Set	Bond Length (Å)
6-31G(d)	1.4986
6-311G(d)	1.4914
6-311G(2d)	1.4818
6-311G(2df)	1.4796
6-311G(3df)	1.4758

Panjang ikatan eksperimen adalah 1,476 Å. Basis set tripel zeta dan mutipel fungsi polarisasi keduanya diperlukan untuk menghasilkan struktur paling akurat untuk molekul ini.

Gunakan file input berikut:

```

#T B3LYP/6-31G(d) Opt Test

PO Optimized at B3LYP/6-31G(d)

0,2
P
O 1 1.49

--Link1--
#T B3LYP/6-311G(d) Opt Test

```



```

PO Optimized at B3LYP/6-311G(d)

0,2
P
O 1 1.49

--Link1--
#T B3LYP/6-311G(2d) Opt Test

PO Optimized at B3LYP/6-311G(2d)

0,2
P
O 1 1.49

--Link1--
%Mem=8MW
#T B3LYP/6-311G(2df) Opt Test

PO Optimized at B3LYP/6-311G(2df)

0,2
P
O 1 1.49

--Link1--
%Mem=8MW
#T B3LYP/6-311G(3df) Opt Test

PO Optimized at B3LYP/6-311G(3df)

0,2
P
O 1 1.49

```

Basis Set Atom-atom setelah Baris Ketiga

Basis set untuk atom-atom di luar baris ketiga sistem periodik ditangani sedikit berbeda. Untuk inti-inti sangat besar, elektron dekat inti diperlakukan dalam cara perkiraan, via potensial inti efektif (Effective Core Potentials, ECPs). Perlakuan ini memasukkan beberapa efek relativistik yang penting untuk atom-atom ini. Basis set LANL2DZ adalah contoh yang terkenal.

Contoh bentuk basis set LANL2DZ untuk atom logam Fe:

```

! LANL2DZ ECP  EMSL  Basis Set Exchange Library  5/7/10 11:51 PM
! Elements                                     References
! -----
! H - Ne: T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay,
! Na - Hg: P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82, 270 (1985).

****
Fe      0
S      3      1.00
        6.4220000      -0.3927882
        1.8260000      0.7712643
        0.7135000      0.4920228
S      4      1.00
        6.4220000      0.1786877
        1.8260000     -0.4194032
        0.7135000     -0.4568185
        0.1021000      1.1035048
S      1      1.00
        0.0363000      1.0000000

```

```

P   3   1.00
    19.4800000 -0.0470282
    2.3890000  0.6248841
    0.7795000  0.4722542
P   1   1.00
    0.0740000  1.0000000
P   1   1.00
    0.0220000  1.0000000
D   4   1.00
    37.0800000  0.0329000
    10.1000000  0.1787418
    3.2200000  0.4487657
    0.9628000  0.5876361
D   1   1.00
    0.2262000  1.0000000
****

```

```

FE      0
FE-ECP      2      10
d potential
  3
1   392.6149787 -10.0000000
2    71.1756979 -63.2667518
2    17.7320281 -10.9613338
s-d potential
  5
0   126.0571895  3.0000000
1   138.1264251  18.1729137
2    54.2098858 339.1231164
2    9.2837966  317.1068012
2    8.6289082 -207.3421649
p-d potential
  5
0    83.1759490  5.0000000
1   106.0559938  5.9535930
2    42.8284937 294.2665527
2    8.7701805 154.4244635
2    8.0397818 -95.3164249

```

Tabel di bawah ini meringkas basis set yang paling umum digunakan dan memberikan beberapa rekomendasi selagi cocok:

Basis set [atom-atom yang dipakai]	Deskripsi	Jumlah Fungsi Basis		Tipe Fungsi Standar
		Atom baris 1	Atom Hidrogen	
STO-3G [H – Xe]	Basis set minimal: berguna untuk hasil kualitatif pada sistem besar jika tidak berhasil memakai 3-21G	5	1	6D
3-21G [H – Xe]	Split Valence: 2 set fungsi dalam daerah valensi memberi representasi orbital lebih akurat. Berguna untuk molekul sangat besar jika 6-31G(d) terlalu berat	9	2	6D
6-31G(d) 6-31G* [H – Cl]	Menambah fungsi polarisasi ke atom berat: berguna untuk sebagian besar job pada sistem berukuran medium/besar. (Basis set ini menggunakan 6 tipe komponen fungsi <i>d</i>)	15	2	6D 7F
6-31G(d,p) 6-31G**	Menambah fungsi polarisasi ke atom hidrogen: berguna ketika hidrogen dipelajari (misal untuk	15	5	6D 7F

[H – Cl]	ikatan hidrogen) dan untuk hitungan final energi yang tepat			
6-31+G(d) [H – Cl]	Menambah fungsi difusi: penting untuk sistem dengan pasangan elektron bebas, anion, dan keadaan tereksitasi	19	2	6D 7F
6-31+G(d,p) [H – Cl]	Menambah fungsi p ke atom hidrogen: berguna ketika kita menggunakan 6-31G(d,p) dan fungsi difusi dibutuhkan	19	5	6D 7F
6-311+G(d,p) [H – Br]	Triple zeta: menambah fungsi valensi ekstra (3 ukuran fungsi s dan p) ke 6-31+G(d). Fungsi difusi dapat juga ditambahkan ke atom hidrogen dengan tanda + kedua	22	6	5D 7F
6-311+G(2d,p) [H – Br]	Menempatkan fungsi 2d pada atom berat (plus fungsi difusi) dan fungsi 1p pada atom hidrogen	27	6	5D 7F
6-311+G(2df,2p) [H – Br]	Menempatkan fungsi 2d dan fungsi 1f pada atom berat (plus fungsi difusi) dan fungsi 2p pada atom hidrogen	34	9	5D 7F
6-311++G(3df,2pd) [H – Br]	Menempatkan fungsi 3d dan fungsi 1f pada atom berat (plus fungsi difusi) dan fungsi 2p dan 1d pada atom hidrogen	39	15	5D 7F

Latihan 19:

Panjang ikatan HF

Panjang ikatan eksperimen molekul hidrogen fluorida adalah 0,917 Å°. Tentukan basis set yang diperlukan untuk memprediksi struktur ini secara akurat. Lakukan optimasi pada level teori MP4 (korelasi elektron penting untuk sistem ini).

Penyelesaian:

Berikut harga prediksi untuk beberapa basis set medium dan besar

Basis Set	Bond Length (Å)
6-31G(d)	0.93497
6-31G(d,p)	0.92099
6-31+G(d,p)	0.94208
6-31++G(d,p)	0.92643
6-311G(d,p)	0.91312
6-311++G(d,p)	0.91720
6-311G(3df,3pd)	0.91369
6-311++G(3df,3pd)	0.91739

Menggunakan basis set 6-31G, memasukkan fungsi difusi pada atom hidrogen, memperbaiki hasilnya yang diperoleh dengan fungsi difusi hanya pada atom fluor, walaupun hasil terbaik dengan basis set diperoleh dengan tanpa fungsi difusi untuk keseluruhan.

Keseluruhan geometri yang diprediksi dengan basis set 6-311G sangat akurat. Menambahkan 2 set fungsi difusi menghasilkan suatu struktur yang lebih akurat. Tetapi, menambahkan fungsi polarisasi tambahan tidak mempengaruhi hasil secara signifikan. Basis set 6-311++G(d,p) mencapai batas basis set untuk kimia model ini.

Gunakan file input berikut:

```

#T MP4/6-31G(d) Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-31G(d)

O,1
H
F,1,r

r=0.92589

--Link1--
#T MP4/6-31G(d)* Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-31G(d)*

O,1
H
F,1,r

r=0.91256

--Link1--
#T MP4/6-31+G(d) Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-31+G(d)

O,1
H
F,1,r

r=0.93267

--Link1--
#T MP4/6-31++G(d)* Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-31++G(d)*

O,1
H
F,1,r

r=0.91719

--Link1--
#T MP4/6-311G(d,p) Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-311G(d,p)

O,1
H
F,1,r

r=0.91312

--Link1--
#T MP4/6-311++G(d,p) Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-311++G(d,p)

O,1
H
F,1,r

```

```

r=0.91312

--Link1--
#T MP4/6-311G(3DF,3PD) Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-311G(3df,3pd)

0,1
H
F,1,r

r=0.9136916

--Link1--
#T MP4/6-311++G(3DF,3PD) Opt TEST

Hydrogen Fluoride Opt MP4/6-311++G(3df,3pd)

0,1
H
F,1,r

r=0.91740

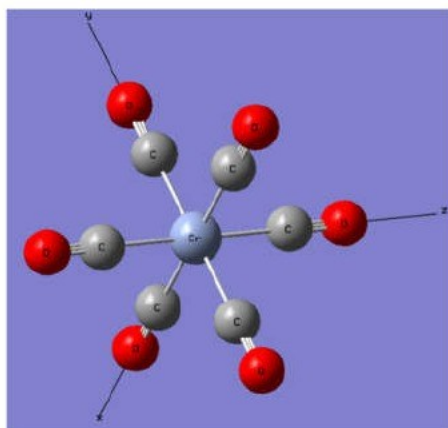
```

Latihan 20:

Kecenderungan Periodik dalam Kompleks Logam Transisi

Pada latihan ini kita akan menginvestigasi struktur $M(\text{CO})_6$, dimana M adalah chromium, molibdenum dan wolfram.

Optimasikan 3 molekul ini pada level HF, menggunakan basis set LANL2DZ. LANL2DZ adalah himpunan basis set double-zeta yang mengandung representasi elektron ECP (Effective Core Potential) yang dekat dengan inti atom kulit ke-3. Bandingkan hasil $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ini dengan hasil yang diperoleh pada bab 3, kemudian bandingkan struktur 3 sistem itu dan karakterisasikan efek perubahan atom pusat pada keseluruhan struktur molekul.



Gunakan input berikut:


```
# RHF/LANL2DZ Opt Test

Cr(CO)6 RHF/LANL2DZ Optimization
```

```
0 1
Cr 0 0. 0. 0.
C 0 R1 0. 0.
C 0 -R1 0. 0.
C 0 0. R1 0.
C 0 0. -R1 0.
C 0 0. 0. R1
C 0 0. 0. -R1
O 0 R2 0. 0.
O 0 -R2 0. 0.
O 0 0. R2 0.
O 0 0. -R2 0.
O 0 0. 0. R2
O 0 0. 0. -R2
```

```
R1 1.94
R2 3.08
```

```
--Link1--
# RHF/LANL2DZ Opt Test
```

```
Mo(CO)6 RHF/LANL2DZ Optimization
```

```
0 1
Mo 0 0. 0. 0.
C 0 R1 0. 0.
C 0 -R1 0. 0.
C 0 0. R1 0.
C 0 0. -R1 0.
C 0 0. 0. R1
C 0 0. 0. -R1
O 0 R2 0. 0.
O 0 -R2 0. 0.
O 0 0. R2 0.
O 0 0. -R2 0.
O 0 0. 0. R2
O 0 0. 0. -R2
```

```
R1 2.07
R2 3.28
```

```
--Link1--
# RHF/LANL2DZ Opt Test
```

```
W(CO)6 RHF/LANL2DZ Optimization
```

```
0 1
W 0 0. 0. 0.
C 0 R1 0. 0.
C 0 -R1 0. 0.
C 0 0. R1 0.
C 0 0. -R1 0.
C 0 0. 0. R1
C 0 0. 0. -R1
O 0 R2 0. 0.
O 0 -R2 0. 0.
O 0 0. R2 0.
O 0 0. -R2 0.
```

```

O  0  0.  0.  R2
O  0  0.  0. -R2

R1 2.22
R2 3.26

```

Penyelesaian

Geometri $\text{Cr}(\text{CO})_6$ yang dihitung dengan basis set LANL2DZ sangat mirip dengan geometri 3-21G yang diperoleh sebelumnya dan keduanya ada kesesuaian yang baik dengan hasil eksperimen.

Berikut hasil 3 tiga senyawanya:

M	M-C bond (Å)	C-O bond (Å)	M-C-O (°)	C-M-C (°)
Cr	1.979	1.141	180	90, 180
Mo	2.105	1.143	180	90, 180
W	2.077	1.145	180	90, 180

Ketiga struktur di atas memiliki simetri O_h dan sangat mirip. Panjang ikatan dari atom pusat ke gugus karbonil sedikit berbeda dalam setiap senyawa dan yang terpanjang adalah substituent molibdenum. Struktur internal gugus karbonil tidak berubah dengan substitusi.

Latihan 21:

Efek basis set pada Hitungan NMR (Benzena)

Pada latihan sebelumnya telah diprediksi sifat NMR benzena dan dihitung geseran relatif untuk atom karbon terhadap TMS. Dalam latihan ini, akan dilakukan perbandingan hasil-hasil itu dengan suatu senyawa yang menggunakan basis set lain.

Tujuan: Menentukan efek basis set pada prediksi geseran kimia untuk benzena.

Menghitung sifat NMR senyawa pada geometri B3LYP/6-31G(d) yang telah dihitung sebelumnya. Gunakan metode HF untuk hitungan NMR dengan basis 6-31G(d). Bandingkan hasilnya dengan hitungan HF/6-311+G(2d,p) yang telah dilakukan pada latihan sebelumnya. Bagaimana pengaruh basis set terhadap akurasi geseran kimia ^{13}C terhitung untuk benzena?

Input file:

Gunakan input file berikut untuk latihan.

1) Untuk benzena

```

%Chk=benzene
#T RHF/6-31G(d) NMR Test

```

Benzene NMR

```

0,1
6    0.000000  1.396619  0.000000
6    1.209508  0.698310  0.000000
6   -1.209508  0.698310  0.000000
6    1.209508 -0.698310  0.000000
6   -1.209508 -0.698310  0.000000
6    0.000000 -1.396619  0.000000
1    0.000000  2.483617  0.000000

```

```

1      2.150875  1.241808  0.000000
1      -2.150875  1.241808  0.000000
1      2.150875  -1.241808  0.000000
1      -2.150875  -1.241808  0.000000
1      0.000000  -2.483617  0.000000

```

```

--Link1--
%Chk=benzene
#T RHF/6-31G(d,p) NMR Test Geom=AllCheck Guess=Read

```

```

--Link1--
%Chk=benzene
#T RHF/6-31+G(d,p) NMR Test Geom=AllCheck Guess=Read

```

```

--Link1--
%Chk=benzene
%NoSave
#T RHF/6-31++G(d,p) NMR Test Geom=AllCheck Guess=Read

```

2) Untuk TMS

```

%Chk=TMS
#T RHF/6-31G(d) NMR Test

```

TMS NMR

```

0,1
6      -1.102751  1.102751  1.102751
14      0.000000  0.000000  0.000000
6      1.102751  -1.102751  1.102751
6      -1.102751  -1.102751  -1.102751
6      1.102751  1.102751  -1.102751
1      -0.920872  0.920872  2.168593
1      -0.920872  2.168593  0.920872
1      -2.168593  0.920872  0.920872
1      0.920872  -0.920872  2.168593
1      0.920872  -2.168593  0.920872
1      2.168593  -0.920872  0.920872
1      -2.168593  -0.920872  -0.920872
1      -0.920872  -0.920872  -2.168593
1      -0.920872  -2.168593  -0.920872
1      0.920872  2.168593  -0.920872
1      2.168593  0.920872  -0.920872
1      0.920872  0.920872  -2.168593

```

```

--Link1--
%Chk=TMS
#T RHF/6-31G(d,p) NMR Test Geom=AllCheck Guess=Read

```

```

--Link1--
%Chk=TMS
#T RHF/6-31+G(d,p) NMR Test Geom=AllCheck Guess=Read

```

```

--Link1--
%Chk=TMS
%NoSave
#T RHF/6-31++G(d,p) NMR Test Geom=AllCheck Guess=Read

```

Penyelesaian

Berikut hasil berbagai hitungan NMR

Model	Absolute Shielding Value		Relative Shift
	TMS	Benzene	
HF/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d)	195.120	72.643	122.5
HF/6-31G(d,p) // B3LYP/6-31G(d)	196.625	72.913	123.7
HF/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d)	196.064	72.494	123.6
HF/6-31++G(d,p) // B3LYP/6-31G(d)	197.138	72.744	124.4
HF/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)	188.788	57.620	131.2

Geseran kimia terobservasi adalah 130,9. Untuk geometri B3LYP, semua komputasi yang menggunakan basis set 6-31G(d) ternyata kurang akurat dibanding yang menggunakan basis set 6-311+G(2d,p).

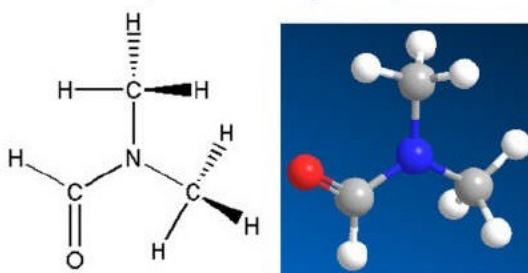
Latihan 22.

Geometri N,N-Dimethylformamide

Latihan ini menguji efek basis set pada struktur kesetimbangan terhitung dari N,N-Dimethylformamide.

Lakukan optimasi geometri sistem ini pada level HF, menggunakan minimal basis set STO-3G dan basis set 6-31G(d). Jalankan hitungan frekuensi setelah setiap optimasi untuk konfirmasi struktur kesetimbangan yang diperoleh.

Salah satu fitur struktural penting yang perlu diperhatikan adalah apakah atom nitrogen terletak sebidang dengan 3 atom karbon lain. Eksperimen difraksi elektron telah menemukan bahwa keadaan dasar (ground state) sedikit non-planar. Ke-planar-an struktur terhitung dapat diuji dengan menjumlah sudut C-N-C (untuk sebuah molekul planar, jumlah sudutnya adalah 360°) dan dengan melihat besarnya sudut dihedral C_2-N-C_4-O dan $C_3-N-C_4H_6$ (dalam struktur planar, keduanya akan menjadi 0°).



Input file:

Gunakan input file berikut untuk latihan.

```
#T RHF/STO-3G Opt=AddRedundant Freq Test
```

```
N,N-DiMethylFormamide (Cs) STO-3G
```

```
O 1
```

```
C 4
```

```
O5,C4,r1
```

```
H6,C4,r2,O5,tha1
```

```
N1,C4,r3,O5,tha2,H6,180.
```

```
C2,N1,r4,C4,tha3,O5,0.
```

```
H,C2,r5,N1,tha4,C4,0.
```

H,C2,r6,N1,tha5,6,dih4
H,C2,r6,N1,tha5,6,-dih4
C3,N1,r4,C4,tha3b,O5,180.
H,C3,r5,N1,tha4,C4,0.
H,C3,r6,N1,tha5,10,dih5
H,C3,r6,N1,tha5,10,-dih5

Variables:

r1=1.224
r2=1.0919919
r3=1.391
r4=1.453
r5=1.07782383
r6=1.08646621
tha1=119.9
tha2=123.5
tha3=120.8
tha3b=122.3
tha4=108.88647519
tha5=110.50772591
dih4=120.01826676
dih5=119.85679436

4 5 1.453
4 9 1.453
4 1 1.391
2 1 1.224
2 3
2 1 3 123.5
3 1 4 116.6
2 1 4 123.5
1 4 5 122.3
1 4 9 120.8
5 4 9 113.9
9 4 1 3 11.
5 4 1 2 16.

--link1--

#T RHF/6-31G(d) Opt=AddRedundant Freq Test

N,N-DiMethylFormamide (Cs) 6-31G(d)

O 1
C4
O5,C4,r1
H6,C4,r2,O5,tha1
N1,C4,r3,O5,tha2,H6,180.
C2,N1,r4,C4,tha3,O5,0.
H,C2,r5,N1,tha4,C4,0.
H,C2,r6,N1,tha5,6,dih4
H,C2,r6,N1,tha5,6,-dih4
C3,N1,r4,C4,tha3b,O5,180.
H,C3,r5,N1,tha4,C4,0.
H,C3,r6,N1,tha5,10,dih5
H,C3,r6,N1,tha5,10,-dih5

Variables:

r1=1.224
r2=1.0919919
r3=1.391


```

r4=1.453
r5=1.07782383
r6=1.08646621
tha1=119.9
tha2=123.5
tha3=120.8
tha3b=122.3
tha4=108.88647519
tha5=110.50772591
dih4=120.01826676
dih5=119.85679436

```

```

4 5 1.453
4 9 1.453
4 1 1.391
2 1 1.224
2 3
2 1 3 123.5
3 1 4 116.6
2 1 4 123.5
1 4 5 122.3
1 4 9 120.8
5 4 9 113.9
9 4 1 3 11.
5 4 1 2 16.

```

```

--link1--
#T RHF/6-31++G(d,p) Opt=AddRedundant Freq Test

```

N,N-DiMethylFormamide (Cs) 6-31G++(d,p)

```

O 1
C4
O5,C4,r1
H6,C4,r2,O5,tha1
N1,C4,r3,O5,tha2,H6,180.
C2,N1,r4,C4,tha3,O5,0.
H,C2,r5,N1,tha4,C4,0.
H,C2,r6,N1,tha5,6,dih4
H,C2,r6,N1,tha5,6,-dih4
C3,N1,r4,C4,tha3b,O5,180.
H,C3,r5,N1,tha4,C4,0.
H,C3,r6,N1,tha5,10,dih5
H,C3,r6,N1,tha5,10,-dih5

```

```

Variables:
r1=1.224
r2=1.0919919
r3=1.391
r4=1.453
r5=1.07782383
r6=1.08646621
tha1=119.9
tha2=123.5
tha3=120.8
tha3b=122.3
tha4=108.88647519
tha5=110.50772591
dih4=120.01826676

```

dih5=119.85679436

4 5 1.453
 4 9 1.453
 4 1 1.391
 2 1 1.224
 2 3
 2 1 3 123.5
 3 1 4 116.6
 2 1 4 123.5
 1 4 5 122.3
 1 4 9 120.8
 5 4 9 113.9
 9 4 1 3 11.
 5 4 1 2 16.

Penyelesaian:

Berikut ini adalah hasil 3 job yang sudah dijalankan

Parameter	STO-3G	6-31G(d)	6-31++G(d,p)	Experiment
R(O-C ₄)	1.218	1.197	1.200	1.224±.003
R(C ₄ -N)	1.410	1.349	1.356	1.391±.006
R(C ₃ -N)	1.463	1.442	1.444	1.453±.004
R(C ₂ -N)	1.465	1.446	1.448	1.453±.004
R(O-H ₆)	2.054	1.996	1.998	2.4±.03

Parameter	STO-3G	6-31G(d)	6-31++G(d,p)	Experiment
A(N-C ₄ -H ₆)	111.40	112.52	112.79	117.0±2.8
A(O-C ₄ -N)	124.36	125.94	125.91	123.5±0.6
A(O-C ₄ -H ₆)	124.25	121.54	121.30	119.5±3.4
A(C ₄ -N-C ₂)	119.90	120.61	120.83	120.8±0.3
A(C ₄ -N-C ₃)	121.78	121.97	121.80	122.3±0.4
A(C ₂ -N-C ₃)	118.32	117.43	117.36	113.9±0.5
Σ A(C-N-C)	360.00	360.01	359.99	357.0±1.2
D(C ₃ -N-C ₄ -H ₆)	0.21	0.13	0.11	11±4
D(C ₂ -N-C ₄ -O)	-0.10	-0.05	-0.05	16±5
# Imaginary frequencies	1	0	0	
Is ground state planar?	no	yes	yes	no

Tiga hasil optimasi di atas memiliki struktur planar yang sangat mirip. Panjang ikatan semuanya sesuai dengan hasil eksperimen kecuali jarak O—H. Prediksi sudut ikatan: beberapa sudut ikatan masuk akal dan lainnya memiliki kesalahan beberapa derajat. Sudut dihedral untuk 3 kasus di atas mendekati harga nol, konsisten dengan struktur planar.

Hasil uji job frekuensi terlihat perbedaan penting antara STO-3G dengan 2 job lainnya. Awalnya diperoleh satu struktur imajiner yang menandakan bahwa struktur teroptimasi itu adalah suatu struktur transisi, bukan suatu struktur minimal. Ketika menguji mode normal

yang bersesuaian dengan frekuensi imajiner gerakannya melibatkan pergerakan atom nitrogen keluar dari bidang 3 atom karbon, yang menunjukkan bahwa keadaan dasarnya non-planar.

Kebalikannya, 2 hitungan frekuensi lainnya menentukan struktur teroptimasi sebagai struktur minimal (keadaan dengan energi terendah).

Dengan hasil ini, terlihat suatu fenomena yang terjadi dari waktu ke waktu: suatu kimia model kurang akurat akan menghasilkan jawaban yang lebih baik daripada yang lebih akurat.

Latihan 23:

Definisi basis set

Tujuan: mendefinisikan basis set lebih detail

Program struktur elektronik Gaussian dan ab initio lainnya menggunakan fungsi atomik tipe gaussian sebagai suatu fungsi basis. Fungsi Gaussian memiliki bentuk umum:

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$$

Dalam persamaan ini, α adalah suatu konstanta yang menentukan ukuran (radial terpanjang) fungsi. Fungsi eksponensial dipangkatkan (mungkin 0) dengan x, y, dan z dan sebuah konstanta untuk normalisasi sehingga integral g^2 atas seluruh ruang adalah 1 (berarti c harus sebagai fungsi α).

Fungsi-fungsi dasar yang sebenarnya terbentuk sebagai kombinasi linier gaussian primitif:

$$X_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p$$

Dimana koefisien $d_{\mu p}$ adalah konstanta tertentu untuk suatu basis set.

Jalankan hitungan energi *single-point* pada metanol yang menggunakan kimia model HF/6-31++G(d,p), masukkan kata kunci GFPrint, GFoldPrint dan GFInput dalam bagian *route* yang meminta informasi basis set dimasukkan dalam file output. Ujilah output basis set dan identifikasikan komponen utamanya.

Input file:

Gunakan file input berikut:

```
#T RHF/6-31++G(d,p) GFInput GFPrint GFoldPrint Test
```

```
Methanol 6-31++G(d,p) Basis Set Details
```

```
0 1
C
O,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4
H,1,R4,2,A4,3,-D4
H,2,R6,1,A6,3,180.
Variables:
R2=1.399645
R3=1.081060
R4=1.087345
R6=0.946290
A3=107.159
```

D4=118.774

Berikut output GFPrint dari atom karbon.

ATOMIC CENTER				ATOMIC ORBITAL		GAUSSIAN FUNCTIONS					
ATOM	X-COORD	Y-COORD	Z-COORD	FUNCTION NUMBER	SHELL TYPE	SCALE FACTOR	EXPONENT	S-COEF	P-COEF	D-COEF	F-COEF
C	-0.09502	1.27242	0.00000	1	S	1.00	0.304752D+04.	5.36345D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.457370D+03.	9.89451D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.103949D+03.	1.59272D+01.	0.00000D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.292102D+02.	2.07919D+01.	0.00000D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.928666D+01.	1.77417D+01.	0.00000D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.316393D+01.	6.12580D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
				2- 5	SP	1.00	0.786827D+01.	3.99556D+00.	1.29608D+01.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.188129D+01.	1.84155D+00.	9.93754D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.544249D+00.	3.16390D+00.	4.95953D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
				6- 9	SP	1.00	0.168714D+00.	1.87618D+00.	1.54128D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
							0.438000D+01.	6.82363D+01.	2.85616D+01.	0.00000D+00.	0.00000D+00.
				10- 13	SP	1.00	0.800000D+00.	0.00000D+00.	0.00000D+00.	1.11382D+01.	0.00000D+00.
				14- 19	D	1.00					

BAB 5

VALIDASI, ANALISIS, DAN PELAPORAN HASIL HITUNGAN GAUSSIAN

Pentingnya Validasi dalam Penggunaan Gaussian

Hasil perhitungan Gaussian tidak cukup hanya dibaca sebagai kumpulan angka. Energi total, energi orbital, muatan atomik, frekuensi vibrasi, intensitas spektrum, panjang ikatan, sudut ikatan, dan informasi termokimia harus diperiksa kembali sebelum digunakan untuk menarik kesimpulan kimia. Validasi berarti memastikan bahwa input yang dijalankan benar, proses perhitungan selesai secara normal, kriteria konvergensi terpenuhi, dan hasil akhirnya masuk akal menurut teori kimia.

Validasi menjadi sangat penting karena kesalahan kecil pada file input dapat menyebabkan perbedaan hasil yang besar. Kesalahan muatan total, multiplisitas spin, basis set, metode, koordinat atom, atau kata kunci route section dapat menghasilkan struktur, energi, dan spektrum yang tidak merepresentasikan sistem sebenarnya. Karena itu, setiap output Gaussian harus diperiksa secara berurutan, bukan hanya dilihat pada bagian akhir file.

Pemeriksaan File Input Sebelum Job Dijalankan

Sebelum job Gaussian dijalankan, file input perlu diperiksa dengan cermat. Pemeriksaan ini bertujuan menghindari kegagalan perhitungan dan mencegah hasil yang keliru sejak awal. Bagian yang wajib diperiksa adalah Link 0 commands, Route Section, Title Section, Charge and Multiplicity, serta Molecular Specification.

- Pastikan nama file checkpoint ditulis benar, misalnya %Chk=nama_file.chk.
- Pastikan alokasi memori dan jumlah prosesor sesuai kemampuan komputer.
- Pastikan route section dimulai dengan tanda # dan memuat metode, basis set, serta jenis job yang benar.
- Pastikan muatan total dan multiplisitas spin sesuai dengan struktur kimia molekul.
- Pastikan koordinat atom tidak tertukar, tidak ada atom yang hilang, dan tidak ada atom yang terlalu dekat secara tidak wajar.
- Pastikan baris kosong pada format input Gaussian sudah ditempatkan dengan benar.

Contoh input yang relatif lengkap untuk optimasi dan frekuensi molekul air dapat ditulis sebagai berikut.

```
%Chk=air_opt_freq.chk
%Mem=500MB
%NProcShared=2
#P B3LYP/6-31G(d) Opt Freq Pop=Full Test

Optimasi dan frekuensi molekul air

0 1
O 0.000000 0.000000 0.000000
H 0.000000 0.757000 0.587000
H 0.000000 -0.757000 0.587000
```

Pemeriksaan Terminasi Job

Langkah pertama setelah job selesai adalah memeriksa terminasi. Output Gaussian yang baik biasanya diakhiri dengan pesan Normal termination. Pesan ini menunjukkan bahwa program menyelesaikan prosedur komputasi tanpa berhenti akibat kesalahan fatal. Sebaliknya, jika dijumpai Error termination, file output harus dibaca lebih teliti untuk menemukan penyebab kegagalan.

Normal termination tidak selalu berarti hasilnya benar secara kimia. Ia hanya berarti program selesai berjalan. Struktur akhir tetap harus diperiksa, konvergensi harus dilihat, frekuensi harus dianalisis, dan parameter input harus dipastikan benar. Dengan demikian, normal termination adalah syarat awal, bukan jaminan akhir.

Tabel 5.1 Pemeriksaan awal terminasi output Gaussian

Pesan pada Output	Makna Umum	Tindakan
Normal termination	Job selesai tanpa error fatal.	Lanjutkan pemeriksaan konvergensi, energi, geometri, dan frekuensi.
Error termination	Job berhenti karena kesalahan.	Baca bagian akhir output, perbaiki input, memori, basis set, atau struktur.
Convergence failure	SCF atau optimasi tidak mencapai kriteria.	Gunakan strategi konvergensi, perbaiki struktur awal, atau ubah route.
Erroneous write	Masalah penulisan file sementara atau ruang disk.	Periksa ruang disk, folder scratch, dan izin tulis.

Pemeriksaan Konvergensi SCF

Pada metode Hartree-Fock dan DFT, Gaussian harus menyelesaikan siklus SCF (Self-Consistent Field). Konvergensi SCF berarti perubahan energi, densitas elektron, atau parameter terkait sudah cukup kecil sehingga fungsi gelombang atau kerapatan elektron dianggap stabil secara numerik. Jika SCF tidak konvergen, energi yang dihasilkan tidak boleh dipakai sebagai hasil akhir.

Bagian output yang sering dicari adalah baris SCF Done. Misalnya:

SCF Done: E(RB3LYP) = -76.4234567890	A.U. after 10 cycles
--------------------------------------	----------------------

Baris tersebut menunjukkan metode yang digunakan, energi elektronik dalam satuan Hartree, dan jumlah siklus SCF. Hasil yang baik tidak hanya ditandai oleh munculnya energi akhir, tetapi juga oleh ketiadaan pesan kegagalan konvergensi.

Pemeriksaan Konvergensi Optimasi Geometri

Optimasi geometri bertujuan mencari struktur yang memenuhi kriteria minimum atau titik stasioner pada permukaan energi potensial. Dalam output Gaussian, optimasi dianggap berhasil jika kriteria gaya maksimum, gaya RMS, perpindahan maksimum, dan perpindahan RMS sudah terpenuhi. Pada bagian akhir optimasi biasanya muncul informasi bahwa optimization completed.

Jika optimasi belum konvergen, struktur akhir tidak boleh langsung disebut struktur optimum. Struktur tersebut baru merupakan struktur terakhir dari proses iterasi yang belum memenuhi kriteria numerik. Beberapa indikator kegagalan optimasi adalah jumlah langkah optimasi mencapai batas maksimum, gaya masih besar, struktur berubah tidak wajar, atau energi naik turun secara tidak teratur.

Tabel 5.2 Kriteria umum konvergensi optimasi geometri

Kriteria Optimasi	Makna	Catatan Analisis
Maximum Force	Gaya terbesar pada koordinat atom.	Harus lebih kecil dari batas konvergensi.
RMS Force	Rata-rata akar kuadrat gaya.	Menunjukkan kestabilan umum struktur.
Maximum Displacement	Perpindahan atom terbesar antarlangkah.	Besar jika struktur masih berubah kuat.
RMS Displacement	Rata-rata akar kuadrat perpindahan atom.	Kecil jika geometri sudah stabil.

Pemeriksaan Frekuensi dan Titik Stasioner

Penghitungan frekuensi diperlukan untuk memastikan sifat titik stasioner. Struktur minimum sejati tidak memiliki frekuensi imajiner. Jika terdapat satu frekuensi imajiner, struktur tersebut biasanya merupakan kandidat keadaan transisi. Jika frekuensi imajiner lebih dari satu, struktur belum merepresentasikan minimum atau keadaan transisi yang benar.

Frekuensi imajiner dalam output Gaussian sering muncul sebagai nilai negatif. Untuk optimasi geometri biasa, kemunculan frekuensi negatif menandakan bahwa struktur perlu dioptimasi ulang atau dikaji lebih lanjut. Untuk pencarian keadaan transisi, satu frekuensi imajiner harus diperiksa dengan animasi mode vibrasi agar sesuai dengan koordinat reaksi yang diharapkan.

- Minimum lokal: semua frekuensi nyata/positif.
- Keadaan transisi orde pertama: satu frekuensi imajiner dan mode vibrasinya sesuai reaksi.
- Struktur bermasalah: lebih dari satu frekuensi imajiner atau mode vibrasi tidak sesuai.
- Frekuensi sangat kecil dekat nol dapat muncul akibat rotasi/translasi atau geometri yang kurang stabil.

Analisis Energi Total dan Energi Relatif

Energi total Gaussian biasanya dinyatakan dalam satuan Hartree. Nilai energi mutlak tidak selalu mudah ditafsirkan jika berdiri sendiri. Energi menjadi bermakna ketika dibandingkan dengan struktur lain yang dihitung menggunakan metode, basis set, muatan, multiplisitas, dan kriteria komputasi yang sama.

Energi relatif dihitung dengan mengambil selisih energi struktur tertentu terhadap energi struktur acuan. Struktur acuan umumnya dipilih sebagai struktur dengan energi terendah.

Rumus umum yang digunakan adalah:

$$\Delta E = (E \text{ struktur tertentu} - E \text{ struktur acuan}) \times \text{faktor konversi}$$

Tabel 5.3 Konversi satuan energi yang sering digunakan

Konversi	Nilai Pendekatan
1 Hartree	2625,50 kJ/mol
1 Hartree	627,51 kcal/mol
1 Hartree	27,2114 eV
1 eV	96,485 kJ/mol

Sebagai contoh, jika dua konformer memiliki selisih energi 0,003 Hartree, maka selisih energinya sekitar 7,88 kJ/mol. Perbandingan seperti ini lebih bermakna daripada hanya menyatakan energi total masing-masing struktur.

Analisis Muatan Atomik dan Momen Dipol

Gaussian dapat menampilkan berbagai jenis muatan atomik, antara lain Mulliken, Natural Population Analysis jika NBO digunakan, serta muatan berbasis potensial elektrostatik seperti Merz-Kollman apabila diminta. Muatan atomik harus dibaca sebagai indikator distribusi elektron, bukan sebagai muatan formal yang mutlak.

Momen dipol menunjukkan pemisahan muatan dalam molekul. Nilai momen dipol dapat digunakan untuk membandingkan kepolaran molekul, pengaruh substituen, atau perubahan distribusi elektron setelah interaksi antarmolekul. Dalam laporan, komponen X, Y, Z dapat dicantumkan jika orientasi molekul penting, sedangkan nilai total biasanya digunakan untuk interpretasi umum.

Analisis Orbital Molekul

Jika output memuat informasi orbital, bagian HOMO dan LUMO perlu diperhatikan. HOMO berkaitan dengan kecenderungan molekul mendonorkan elektron, sedangkan LUMO berkaitan dengan kecenderungan menerima elektron. Selisih energi HOMO-LUMO dapat digunakan sebagai indikator kasar kestabilan elektronik dan kemungkinan transisi elektron.

Dalam analisis orbital, pembaca tidak cukup mencatat nilai energinya. Bentuk orbital, lokasi orbital pada gugus tertentu, fase orbital, bidang simpul, dan keterkaitan dengan ikatan kimia harus diperiksa melalui visualisasi orbital. Jika memungkinkan, gunakan file checkpoint atau formatted checkpoint untuk menampilkan orbital pada GaussView atau perangkat visualisasi lain.

Analisis Termokimia

Penghitungan frekuensi menghasilkan koreksi termokimia seperti zero-point correction, thermal correction to energy, thermal correction to enthalpy, dan thermal correction to Gibbs free energy. Nilai-nilai ini berguna untuk membandingkan kestabilan termodinamik, terutama jika pembahasan tidak hanya berhenti pada energi elektronik.

Dalam laporan, harus dibedakan antara energi elektronik, energi dengan koreksi titik nol, entalpi, dan energi bebas Gibbs. Untuk reaksi kimia, perbandingan energi bebas Gibbs sering lebih relevan daripada energi elektronik saja, terutama jika temperatur dan entropi berperan penting.

Tabel 5.4 Komponen energi dan termokimia dalam output Gaussian

Besaran	Makna	Kegunaan
Electronic energy	Energi elektronik hasil SCF/post-SCF.	Dasar perbandingan energi teoretis.
Zero-point correction	Koreksi energi vibrasi pada 0 K.	Memperbaiki energi struktur minimum.
Thermal correction to enthalpy	Koreksi termal menuju entalpi.	Analisis perubahan entalpi reaksi.
Thermal correction to Gibbs free energy	Koreksi termal dan entropi menuju G.	Analisis spontanitas dan kesetimbangan.

Format Pelaporan Hasil Hitungan Gaussian

Pelaporan hasil perhitungan Gaussian harus memuat informasi yang cukup agar pembaca lain dapat memahami dan mengulangi perhitungan. Laporan yang baik tidak hanya menyebutkan angka, tetapi juga menjelaskan alasan pemilihan metode, cara validasi, dan makna kimia hasil yang diperoleh.

Tabel 5.5 Format minimal laporan hasil hitungan Gaussian

Komponen Laporan	Isi yang Dicantumkan
Identitas sistem	Nama molekul, rumus, muatan, multiplisitas, dan tujuan perhitungan.
Struktur awal	Asal struktur, cara membangun geometri, dan pemeriksaan awal.
Metode	Metode teori, basis set, keyword utama, grid, atau model pelarut jika digunakan.
Konvergensi	Normal termination, SCF converged, optimasi converged, dan hasil frekuensi.
Hasil utama	Energi, geometri penting, muatan, momen dipol, orbital, dan termokimia.
Analisis	Makna kimia, perbandingan energi relatif, hubungan dengan teori/eksperimen.
Kesimpulan	Jawaban singkat terhadap tujuan perhitungan.

Contoh Ringkas Pelaporan

Contoh laporan singkat dapat ditulis sebagai berikut.

Molekul air dihitung menggunakan metode B3LYP/6-31G(d) dengan muatan 0 dan multiplisitas singlet. Struktur dioptimasi dan dilanjutkan dengan penghitungan frekuensi pada level teori yang sama. Output menunjukkan normal termination, SCF converged, dan optimasi geometri memenuhi seluruh kriteria konvergensi. Tidak ditemukan frekuensi imajiner, sehingga struktur akhir dapat dipandang sebagai minimum lokal. Energi elektronik akhir dilaporkan dalam Hartree, sedangkan panjang ikatan O-H dan sudut H-O-H dibandingkan dengan nilai struktur molekul air yang lazim. Momen dipol digunakan untuk menjelaskan kepolaran molekul.

Latihan

1. Ambillah satu output Gaussian hasil optimasi geometri. Tandai bagian route section, charge and multiplicity, energi SCF, kriteria optimasi, dan pesan terminasi.
2. Bandingkan dua konformer yang dihitung dengan metode dan basis set sama. Hitung energi relatif dalam kJ/mol.
3. Dari output frekuensi, tentukan apakah struktur yang dihitung merupakan minimum lokal atau kandidat keadaan transisi.
4. Susun laporan satu halaman untuk perhitungan optimasi dan frekuensi formaldehida menggunakan format pada Tabel 5.5.
5. Jelaskan mengapa energi dari dua struktur tidak boleh dibandingkan jika metode atau basis setnya berbeda.

BAB 6

TROUBLESHOOTING DAN PRAKTIK KOMPUTASI GAUSSIAN YANG REPRODUSIBEL

Makna Troubleshooting dalam Kimia Komputasi

Troubleshooting adalah proses menemukan penyebab kegagalan dan memperbaiki perhitungan agar job dapat berjalan dengan benar. Dalam penggunaan Gaussian, kegagalan dapat terjadi karena kesalahan format input, struktur awal yang tidak wajar, kesalahan muatan dan spin, pilihan basis set yang tidak tersedia, kekurangan memori atau ruang disk, kegagalan SCF, kegagalan optimasi, atau interpretasi hasil yang tidak tepat.

Keterampilan troubleshooting sangat penting karena perhitungan kimia komputasi tidak selalu selesai pada percobaan pertama. Semakin kompleks sistem molekuler, semakin besar kemungkinan munculnya masalah numerik. Oleh karena itu, pembaca perlu memahami strategi umum untuk memperbaiki job tanpa mengubah tujuan ilmiahnya.

Kesalahan Format Input

Kesalahan paling sederhana tetapi sering terjadi adalah format input yang tidak sesuai. Gaussian sangat bergantung pada baris kosong, urutan section, penulisan keyword, dan kelengkapan spesifikasi molekul. Kesalahan satu baris kosong dapat membuat program salah membaca bagian input.

- Pastikan ada baris kosong setelah route section.
- Pastikan ada baris kosong setelah title section.
- Pastikan baris charge and multiplicity ditulis sebelum koordinat molekul.
- Pastikan spesifikasi molekul diakhiri dengan baris kosong.
- Jika menggunakan Gen atau GenECP, pastikan data basis set tambahan ditulis lengkap.
- Jika menggunakan koordinat Z-matrix, pastikan variabel dan konstanta didefinisikan benar.

Masalah Muatan Total dan Multiplisitas Spin

Muatan total dan multiplisitas spin harus sesuai dengan jumlah elektron dalam sistem. Molekul netral kulit tertutup biasanya menggunakan 0 1. Radikal netral dengan satu elektron tidak berpasangan biasanya menggunakan 0 2. Kation atau anion harus disesuaikan dengan muatan totalnya. Kesalahan kombinasi muatan dan multiplisitas dapat menyebabkan Gaussian menolak input atau menghasilkan fungsi gelombang yang tidak sesuai.

Tabel 6.1 Contoh muatan total dan multiplisitas spin

Jenis Sistem	Contoh Baris Charge/Multiplicity	Catatan
Molekul netral kulit tertutup	0 1	Umum untuk molekul organik stabil.
Kation singlet	1 1	Jumlah elektron harus tetap berpasangan.
Anion singlet	-1 1	Cocok untuk anion kulit tertutup tertentu.
Radikal netral	0 2	Satu elektron tidak berpasangan.
Keadaan triplet	0 3	Dua elektron tidak berpasangan paralel.

SCF Tidak Konvergen

Kegagalan SCF terjadi ketika prosedur pencarian fungsi gelombang atau densitas elektron tidak mencapai keadaan self-consistent. Masalah ini sering terjadi pada sistem bermuatan, logam transisi, radikal, keadaan tereksitasi, struktur awal yang buruk, atau basis set besar dengan fungsi difusi.

Beberapa strategi yang dapat dicoba adalah sebagai berikut.

- Periksa kembali struktur awal agar tidak ada atom terlalu dekat.
- Gunakan metode atau basis set lebih sederhana untuk membuat tebakan awal.
- Tambahkan keyword SCF=QC atau SCF=XQC.
- Perbesar jumlah siklus SCF dengan SCF=(MaxCycle=512).
- Gunakan Guess=Mix untuk sistem open-shell tertentu.
- Gunakan NoSymm jika simetri menyebabkan masalah konvergensi.
- Untuk sistem anion dengan fungsi difusi, periksa kemungkinan linear dependency.

Contoh route section untuk membantu SCF dapat ditulis sebagai berikut.

```
#P UB3LYP/6-31+G(d) Opt SCF=(XQC,MaxCycle=512) NoSymm Test
```

Optimasi Geometri Tidak Konvergen

Optimasi geometri dapat gagal karena struktur awal terlalu jauh dari minimum, permukaan energi potensial terlalu datar, koordinat internal kurang cocok, atau kriteria optimasi sulit dicapai. Jika optimasi gagal, struktur akhir perlu divisualisasikan. Jangan hanya mengubah keyword tanpa melihat struktur.

- Lakukan optimasi awal dengan metode lebih sederhana, misalnya HF/3-21G atau semiempiris jika tersedia.
- Gunakan Opt=CalcFC untuk menghitung konstanta gaya awal.
- Gunakan Opt=MaxCycle=N untuk memperbesar jumlah langkah optimasi.
- Gunakan Opt=Cartesian jika koordinat internal bermasalah.
- Gunakan struktur hasil optimasi sebagian sebagai input baru.
- Periksa apakah molekul seharusnya memiliki konformasi berbeda atau ikatan yang tidak benar.

```
#P B3LYP/6-31G(d) Opt=(CalcFC,MaxCycle=100) Freq Test
```

Frekuensi Imajiner yang Tidak Diharapkan

Frekuensi imajiner yang tidak diharapkan menunjukkan bahwa struktur bukan minimum yang benar. Untuk molekul fleksibel, frekuensi imajiner kecil dapat berasal dari rotasi internal atau geometri yang belum cukup stabil. Untuk kasus ini, mode vibrasi perlu dilihat dengan animasi. Struktur dapat digeser mengikuti arah mode tersebut lalu dioptimasi ulang.

Jika tujuan perhitungan adalah mencari struktur transisi, satu frekuensi imajiner justru diperlukan. Akan tetapi, frekuensi tersebut harus merepresentasikan gerak pembentukan atau pemutusan ikatan yang sesuai dengan reaksi. Satu frekuensi imajiner yang tidak sesuai tidak boleh langsung dianggap sebagai keadaan transisi yang benar.

Masalah Basis Set dan Unsur Berat

Tidak semua basis set tersedia untuk semua unsur. Untuk unsur berat atau logam transisi, sering diperlukan basis set dengan effective core potential, misalnya LANL2DZ atau SDD, bergantung pada kebutuhan perhitungan. Jika basis set tidak tersedia untuk suatu atom, Gaussian dapat menghentikan job atau meminta definisi basis set tambahan.

Strategi umum adalah memilih basis set yang sesuai untuk seluruh unsur dalam sistem. Jika sistem mengandung unsur ringan dan berat sekaligus, pengguna dapat memakai Gen atau GenECP untuk mendefinisikan basis set berbeda pada kelompok atom yang berbeda.

```
#P B3LYP/GenECP Opt Test

Judul job dengan basis set campuran

0 1
Koordinat molekul ditulis di sini

C H O N 0
6-31G(d)
****
Cl Br 0
LANL2DZ
****

Cl Br 0
LANL2DZ
```

Masalah Memori, Disk, dan Scratch File

Gaussian menggunakan file sementara dalam ukuran besar, terutama pada metode post-HF, basis set besar, frekuensi numerik, dan sistem molekul besar. Jika ruang disk tidak cukup, job dapat gagal walaupun input benar. Karena itu, folder scratch harus memiliki ruang yang cukup dan akses tulis yang baik.

- Sesuaikan %Mem dengan RAM yang tersedia, jangan melebihi kemampuan komputer.
- Gunakan %NProcShared sesuai jumlah inti prosesor yang realistis.
- Sediakan ruang disk besar untuk file RWF dan checkpoint.
- Hapus file scratch lama yang tidak diperlukan.
- Simpan file input, output, checkpoint, dan data visualisasi dalam folder yang teratur.

Spin Contamination pada Sistem Open-Shell

Pada metode unrestricted, seperti UHF atau UB3LYP, output Gaussian biasanya melaporkan nilai $\langle S^2 \rangle$. Untuk sistem open-shell, nilai ini perlu dibandingkan dengan nilai teoretis. Jika nilai $\langle S^2 \rangle$ jauh lebih besar dari nilai yang diharapkan, hasil dapat mengalami spin contamination. Hal ini dapat memengaruhi energi, geometri, dan interpretasi sifat elektronik.

Tabel 6.2 Nilai ideal $\langle S^2 \rangle$ untuk beberapa keadaan spin

Multiplisitas	Spin S	Nilai S(S+1) Ideal
Singlet	0	0,00
Doublet	1/2	0,75
Triplet	1	2,00
Quartet	3/2	3,75

Jika spin contamination besar, gunakan analisis hati-hati. Pertimbangkan metode lain, struktur awal lain, stable=opt, atau pendekatan multireferensi jika sistem memang tidak dapat digambarkan baik dengan fungsi gelombang satu-determinan.

Praktik Komputasi yang Reprodusibel

Reprodusibilitas berarti perhitungan dapat diulang oleh orang lain atau oleh peneliti yang sama pada waktu berbeda dengan hasil yang sama atau sangat dekat. Dalam kimia komputasi, reprodusibilitas ditentukan oleh dokumentasi metode, versi perangkat lunak, input, output, struktur awal, struktur akhir, dan parameter komputasi.

Setiap proyek Gaussian sebaiknya memiliki struktur folder yang rapi. Contoh struktur sederhana adalah sebagai berikut.

```
proyek_gaussian/  
  01_input/  
  02_output/  
  03_checkpoint/  
  04_visualisasi/  
  05_tabel_hasil/  
  06_laporan/
```

Nama file sebaiknya singkat tetapi informatif. Hindari nama file seperti coba1.gjf atau final_baru_sekali.log. Nama file yang baik memuat molekul, metode, basis set, dan tipe job.

Tabel 6.3 Contoh penamaan file yang informatif

Contoh Nama File	Makna
air_b3lyp_631gd_optfreq.gjf	Input optimasi dan frekuensi air pada B3LYP/6-31G(d).
formaldehida_hf_631g_sp.log	Output single point formaldehida pada HF/6-31G.
etanol_pm3_preopt.gjf	Input optimasi awal etanol dengan PM3.
benzena_b3lyp_631gd_nmr.log	Output prediksi NMR benzena.

Lembar Catatan Perhitungan

Setiap perhitungan sebaiknya disertai lembar catatan atau logbook. Catatan ini membantu melacak perubahan input, penyebab error, strategi perbaikan, dan hasil akhir. Tanpa catatan, pengguna sering mengulang kesalahan yang sama atau lupa perbedaan antara beberapa file output.

Tabel 6.4 Format logbook perhitungan Gaussian

Item Logbook	Isi
Tanggal	Waktu job dibuat dan dijalankan.
Nama file	Nama input, output, checkpoint, dan struktur.
Tujuan	SP, optimasi, frekuensi, NMR, UV-Vis, dan sebagainya.
Metode dan basis set	Contoh B3LYP/6-31G(d), HF/STO-3G, MP2/cc-pVDZ.
Muatan dan spin	Contoh 0 1, -1 1, 0 2.
Status	Normal termination, error, SCF gagal, optimasi belum konvergen.
Catatan perbaikan	Keyword tambahan, struktur awal baru, atau perubahan metode.

Alur Kerja yang Disarankan

Agar perhitungan berjalan sistematis, gunakan alur kerja bertahap. Jangan langsung menggunakan metode sangat tinggi pada struktur awal yang belum diperiksa. Untuk banyak kasus pembelajaran, alur berikut cukup aman.

1. Bangun struktur awal dan periksa rumus, ikatan, muatan, dan spin.
2. Lakukan optimasi awal dengan metode ringan.
3. Lakukan optimasi geometri dengan metode dan basis set target.
4. Jalankan frekuensi pada struktur teroptimasi dengan metode dan basis set yang sama.
5. Jika diperlukan, jalankan single point level lebih tinggi pada geometri teroptimasi.
6. Analisis energi, geometri, frekuensi, muatan, orbital, atau sifat lain sesuai tujuan.
7. Susun tabel hasil dan laporan dengan menyebutkan semua parameter komputasi.

Latihan

1. Buatlah daftar kemungkinan penyebab jika output Gaussian menunjukkan Error termination sebelum SCF dimulai.
2. Tuliskan tiga strategi untuk memperbaiki SCF yang tidak konvergen pada sistem bermuatan.
3. Dari output optimasi yang belum konvergen, tentukan informasi apa saja yang harus diperiksa sebelum menjalankan ulang job.
4. Buat struktur folder proyek untuk kajian tiga konformer n-butana dan susun aturan penamaan file.
5. Ambil satu output Gaussian dan buat logbook ringkas menggunakan format Tabel 6.4.

BAB 7

PENUTUP

Simpulan Umum

Buku ini telah membimbing pembaca memahami penggunaan Gaussian sebagai perangkat lunak kimia komputasi untuk menghitung energi, mengoptimasi geometri, memprediksi frekuensi, menyusun file input, menjalankan job, membaca output, dan memilih kimia model yang sesuai. Pembahasan dimulai dari pengenalan kemampuan Gaussian, penyusunan input melalui antarmuka grafis maupun editor teks, pengolahan file dari program lain, sampai pada konsep dasar single point, optimasi, frekuensi, basis set, dan pemilihan model komputasi.

Gaussian bukan sekadar alat untuk menghasilkan angka. Gaussian adalah sarana untuk menerjemahkan persoalan kimia menjadi model matematis yang dapat dihitung. Oleh karena itu, pengguna harus memahami hubungan antara struktur molekul, metode teori, basis set, muatan, multiplisitas spin, dan sifat molekuler yang ingin dikaji. Hasil perhitungan hanya bermakna jika dipahami dalam kerangka teori kimia dan divalidasi dengan benar.

Makna Pembelajaran Gaussian

Dalam pembelajaran kimia komputasi, Gaussian memberikan kesempatan kepada mahasiswa dan pembelajar untuk melihat hubungan antara konsep abstrak dan data numerik. Energi total, panjang ikatan, sudut ikatan, frekuensi vibrasi, muatan atomik, momen dipol, dan orbital molekul bukan sekadar hasil komputasi, tetapi representasi dari perilaku molekul yang dapat dianalisis secara ilmiah.

Penggunaan Gaussian juga mengajarkan bahwa setiap keputusan komputasi memiliki konsekuensi. Pemilihan metode HF, DFT, MP2, atau metode lain akan memengaruhi energi dan sifat yang dihitung. Pemilihan basis set kecil atau besar akan memengaruhi akurasi dan waktu komputasi. Penentuan muatan dan spin menentukan keadaan elektronik yang dikaji. Karena itu, pembelajaran Gaussian harus selalu dihubungkan dengan penalaran kimia.

Prinsip Kehati-hatian

Ada beberapa prinsip kehati-hatian yang harus dipegang ketika menggunakan Gaussian.

- Hasil yang selesai secara normal belum tentu benar secara kimia.
- Energi total harus dibandingkan hanya jika metode, basis set, muatan, dan spin konsisten.
- Struktur optimum harus diperiksa dengan kriteria konvergensi dan frekuensi.
- Frekuensi imajiner harus dianalisis melalui mode vibrasinya, bukan hanya jumlahnya.
- Muatan atomik adalah model analisis, bukan muatan nyata yang berdiri sendiri.
- Kesimpulan harus menjawab tujuan kimia, bukan hanya mengulang angka output.
- Setiap job harus terdokumentasi agar dapat direproduksi.

Arah Pengembangan

Setelah menguasai dasar-dasar dalam buku ini, pembaca dapat mengembangkan keterampilan ke tingkat yang lebih lanjut. Beberapa topik yang dapat dipelajari berikutnya adalah penggunaan model pelarut, studi reaksi dan keadaan transisi, perhitungan spektrum UV-Vis dengan TD-DFT, prediksi NMR, analisis NBO, pemetaan potensial elektrostatik, analisis orbital molekul, dan penggunaan metode komposit untuk energi yang lebih akurat.

Pembaca juga dapat mulai membandingkan Gaussian dengan perangkat lunak kimia komputasi lain. Prinsip dasarnya tetap sama, yaitu membangun struktur, memilih metode, menjalankan perhitungan, memeriksa konvergensi, memvalidasi hasil, dan menafsirkan data secara kimia. Dengan demikian, keterampilan yang diperoleh dari Gaussian dapat menjadi dasar untuk mempelajari program komputasi lain.

Penegasan Akhir

Kekuatan kimia komputasi terletak pada kemampuan menghubungkan teori, model, algoritma, dan interpretasi kimia. Gaussian menyediakan sarana yang sangat luas untuk melakukan hal tersebut. Akan tetapi, kualitas hasil tetap bergantung pada ketepatan pengguna dalam menyusun input, memilih metode, membaca output, dan menyusun kesimpulan.

Dengan latihan bertahap, pembaca diharapkan tidak hanya mampu menjalankan Gaussian, tetapi juga mampu berpikir sebagai kimiawan komputasi: merumuskan masalah, memilih model yang layak, menjalankan perhitungan secara hati-hati, memvalidasi hasil, dan menyampaikan temuan dalam laporan ilmiah yang jelas.

Apabila prinsip ini dijalankan, Gaussian dapat menjadi alat pembelajaran, penelitian, dan pengembangan kimia yang sangat bermanfaat.

Uji Mandiri Akhir

1. Jelaskan mengapa validasi hasil sama pentingnya dengan menjalankan perhitungan.
2. Mengapa energi total tidak boleh dibandingkan jika basis set berbeda?
3. Apa fungsi penghitungan frekuensi setelah optimasi geometri?
4. Apa perbedaan antara struktur minimum dan struktur transisi?
5. Susun alur kerja lengkap untuk menghitung energi relatif tiga konformer suatu molekul.
6. Buat format laporan ringkas untuk job Opt Freq B3LYP/6-31G(d) pada molekul organik sederhana.
7. Tuliskan tiga hal yang harus dicatat agar perhitungan Gaussian dapat direproduksi.

Akhir Kata

Dokumen tambahan ini disusun untuk melengkapi buku utama tanpa mengubah bagian sebelumnya. Bab validasi, troubleshooting, reproduibilitas, dan penutup diharapkan dapat memperkuat fungsi buku sebagai panduan praktis sekaligus bahan ajar kimia komputasi berbasis Gaussian.

PENULIS



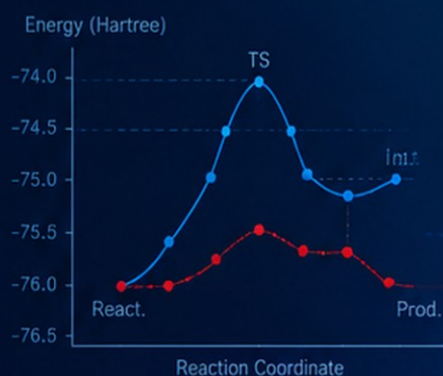
KASMUI

- Dosen Kimia, Komputasi, IT, dan AI UNNES, serta Praktisi Ilmu Falak;
- Anggota Majelis Tabligh PDM Kota Semarang dan PWM Jawa Tengah;
- Anggota Tim Pengembang Software KHGT MTT PP Muhammadiyah;
- Website pribadi: <https://hisabmu.com/>, <https://kasmui.cloud/>;
- Minat & Hobi: Computer programming.



KIMIA KOMPUTASI

- PANDUAN GAUSSIAN



```
%chk=example.chk  
#p opt freq b3lyp/6-31G(d) geom=connectivity  
*****
```

Title Card Required

0 1			
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	1.400000	0.000000	0.000000
O	2.000000	1.200000	0.000000
N	-1.200000	0.000000	0.000000
H	0.000000	0.000000	1.000000
H	1.400000	-1.000000	0.000000
H	-1.200000	1.000000	0.000000
H	-1.200000	-1.000000	0.000000

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

SINOPSIS BUKU

Buku ini menyajikan panduan praktis kimia komputasi menggunakan Gaussian dan GaussView, mulai dari pengenalan lingkungan Gaussian, penyusunan file input, eksekusi job, sampai pembacaan output. Materi dibahas melalui contoh perhitungan energi single point, optimasi geometri, frekuensi vibrasi, pemilihan metode dan basis set, serta pemodelan molekul. Buku ini ditujukan bagi mahasiswa, dosen, dan peneliti yang ingin menggunakan Gaussian secara sistematis, terarah, dan aplikatif dalam kajian struktur serta sifat molekul.

KASMUI