

KIMIA KOMPUTASI UNTUK GURU KIMIA



KASMUI

KIMIA KOMPUTASI UNTUK GURU KIMIA

KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Allah Swt. atas limpahan rahmat, taufik, hidayah, dan karunia-Nya sehingga buku **Kimia Komputasi untuk Guru Kimia** ini dapat disusun dan dihadirkan kepada pembaca. Buku ini merupakan salah satu upaya untuk memperkenalkan, memperluas, dan memperkuat pemahaman tentang kimia komputasi sebagai bagian penting dari perkembangan ilmu kimia modern, khususnya bagi guru kimia, dosen, mahasiswa, peneliti pemula, dan para pemerhati pendidikan sains.

Perkembangan ilmu pengetahuan pada masa kini tidak lagi bertumpu hanya pada observasi, eksperimen, dan teori, tetapi juga semakin kuat ditopang oleh pendekatan komputasi. Komputasi telah menjadi salah satu cara penting dalam memahami fenomena alam, memodelkan sistem molekuler, memprediksi sifat kimia, menafsirkan data eksperimen, serta merancang penelitian yang lebih efisien, aman, dan terarah. Dalam konteks kimia, perkembangan tersebut melahirkan bidang kimia komputasi dan pemodelan molekuler yang kini menjadi bagian tidak terpisahkan dari kajian struktur, sifat, energi, reaktivitas, dan perilaku molekuler.

Buku ini disusun untuk menjembatani kebutuhan pendidik dan pembelajar kimia dalam memahami konsep dasar, metode, serta penerapan kimia komputasi secara bertahap. Materi di dalamnya memperkenalkan hubungan antara sains komputasi, matematika, algoritma, perangkat lunak, dan perangkat keras komputer dalam menyelesaikan persoalan kimia. Pembaca diajak memahami bahwa kimia komputasi bukan sekadar penggunaan program komputer, melainkan suatu cara berpikir ilmiah yang menggabungkan konsep kimia, model matematika, pendekatan numerik, dan interpretasi hasil secara kritis.

Salah satu kekuatan buku ini terletak pada pembahasannya yang menghubungkan teori dengan praktik. Pembaca tidak hanya diperkenalkan pada istilah-istilah penting seperti model molekuler, struktur elektronik, orbital molekuler, energi potensial, kerapatan elektron, frekuensi vibrasi, dan termodinamika, tetapi juga diarahkan untuk memahami bagaimana konsep-konsep tersebut digunakan dalam kajian kimia. Dengan demikian, buku ini dapat menjadi pegangan awal yang bermanfaat bagi pendidik yang ingin mengintegrasikan kimia komputasi ke dalam pembelajaran kimia di sekolah, perguruan tinggi, maupun kegiatan penelitian sederhana.

Dalam pembelajaran kimia, kimia komputasi memiliki nilai pedagogis yang sangat penting. Banyak konsep kimia bersifat abstrak, seperti bentuk orbital, distribusi elektron, permukaan energi potensial, keadaan transisi, interaksi antarmolekul, dan mekanisme reaksi. Melalui visualisasi dan pemodelan komputasi, konsep-konsep tersebut dapat ditampilkan secara lebih konkret sehingga membantu peserta didik membangun pemahaman konseptual yang lebih baik. Oleh karena itu, buku ini diharapkan dapat mendorong guru dan dosen untuk memanfaatkan teknologi komputasi sebagai media pembelajaran, alat eksplorasi ilmiah, dan sarana pengembangan keterampilan berpikir tingkat tinggi.

Buku ini juga memberikan landasan penting bagi mahasiswa dan peneliti pemula yang ingin memasuki dunia kimia komputasi. Pembahasan mengenai metode mekanika molekuler, metode *ab initio*, metode semiempirik, dan teori fungsional kerapatan memberikan gambaran awal tentang ragam pendekatan yang tersedia dalam studi molekuler. Setiap metode memiliki dasar teori, keunggulan, keterbatasan, dan wilayah penerapan masing-masing. Pemahaman terhadap karakteristik metode ini sangat diperlukan agar pengguna tidak sekadar menjalankan perangkat lunak, tetapi juga mampu memilih metode yang sesuai, membaca hasil perhitungan secara benar, serta menghubungkannya dengan persoalan kimia yang sedang dikaji.

Dalam penyusunan buku ini, perhatian diberikan pada keterbacaan, kejelasan konsep, dan konsistensi istilah ilmiah. Rumus, persamaan, gambar, diagram, tabel, serta istilah teknis dipertahankan dan disajikan dalam

kerangka penulisan saintifik agar dapat digunakan sebagai bahan ajar, referensi pembelajaran, maupun bahan pendukung praktikum kimia komputasi. Harapannya, buku ini tidak hanya menjadi bahan bacaan, tetapi juga menjadi pintu masuk untuk kegiatan pembelajaran berbasis eksplorasi, diskusi, simulasi, dan penelitian kecil di bidang kimia.

Kehadiran buku ini menjadi semakin relevan karena dunia pendidikan sains terus bergerak menuju pembelajaran yang berbasis data, teknologi, pemodelan, dan literasi digital. Guru kimia pada masa kini dituntut tidak hanya menguasai materi kimia secara konseptual, tetapi juga mampu memanfaatkan perangkat digital untuk menjelaskan fenomena kimia secara lebih menarik dan bermakna. Kimia komputasi dapat menjadi salah satu jembatan antara teori kimia, eksperimen laboratorium, dan teknologi informasi.

Meskipun demikian, perlu ditegaskan bahwa kimia komputasi tidak dimaksudkan untuk menggantikan eksperimen laboratorium. Sebaliknya, kimia komputasi berperan sebagai pelengkap yang memperkaya pemahaman, membantu perencanaan eksperimen, memberikan prediksi awal, dan membuka peluang kajian terhadap sistem yang sulit, mahal, berbahaya, atau tidak mudah diamati secara langsung di laboratorium. Dengan perpaduan antara eksperimen, teori, dan komputasi, pembelajaran serta penelitian kimia dapat berlangsung lebih utuh dan mendalam.

Ucapan terima kasih disampaikan kepada semua pihak yang telah memberikan dukungan, baik secara langsung maupun tidak langsung, dalam proses penyusunan buku ini. Terima kasih juga disampaikan kepada para pendidik, peneliti, pengembang perangkat lunak, dan komunitas ilmiah yang terus mendorong pemanfaatan kimia komputasi dalam pendidikan dan penelitian. Semoga buku ini dapat memperkaya khazanah literatur kimia komputasi berbahasa Indonesia dan memberi manfaat nyata bagi pengembangan pembelajaran kimia di Indonesia.

Penulis menyadari bahwa buku ini masih memiliki kekurangan, baik dari sisi penyajian, keluasan pembahasan, maupun penyesuaian istilah teknis ke dalam Bahasa Indonesia. Oleh karena itu, kritik, saran, dan masukan dari para pembaca sangat diharapkan untuk penyempurnaan edisi berikutnya. Semoga buku ini menjadi salah satu kontribusi kecil dalam memperkuat literasi kimia komputasi, meningkatkan kualitas pendidikan kimia, dan menumbuhkan semangat riset ilmiah di kalangan pendidik serta peserta didik.

Akhirnya, semoga buku ini memberikan manfaat yang luas, menjadi sumber inspirasi dalam pembelajaran kimia, dan mendorong lahirnya generasi pembelajar yang kritis, kreatif, terampil menggunakan teknologi, serta mampu memahami kimia sebagai ilmu yang terus berkembang seiring kemajuan zaman.

Semarang, 2026

Penyusun,

KASMUI

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	3
DAFTAR ISI	5
BAB 1: PENGANTAR ILMU KOMPUTASI.....	8
BAB 2: PENGANTAR PEMODELAN MOLEKUL	23
BAB 3: SUATU ANALOGI KOMPUTASI.....	29
BAB 4: HIMPUNAN BASIS	39
BAB 5 MATEMATIKA UNTUK KIMIA KOMPUTASI	53
BAB 6: MEKANIKA MOLEKULAR.....	60
BAB 7: METODE AB INITIO	68
BAB 8: METODE SEMIEMPIRIS	78
BAB 9: METODE TEORI FUNGSIONAL KERAPATAN (DENSITY FUNCTIONAL THEORY/DFT)	86
BAB 10: PEMODELAN MOLEKUL DASAR.....	94
BAB 11: ENERGI TITIK TUNGGAL (SPE) DAN OPTIMASI GEOMETRI	108
BAB 14: KEADAAN TRANSISI.....	114
BAB 15: TERMOKIMIA	124
BAB 16 APLIKASI PEMODELAN MOLEKUL PADA DISIPLIN LAIN.....	135
16.1 Catatan Kunci	135
16.1.1 Menerapkan pemodelan molekul pada disiplin lain	135
16.1.2 Ilmu Material	135
16.1.3 Ilmu Lingkungan.....	135
16.1.4 Ilmu Kehidupan	135
16.1.5 Kedokteran.....	136
16.2 Menerapkan pemodelan molekul pada masalah ilmiah.....	136
16.3 Ilmu Material	137
16.4 Ilmu Lingkungan.....	138
16.5 Ilmu Kehidupan	144
16.6 Kedokteran.....	146
BAB 18: GAUSSIAN	148
Catatan Kunci:	148
Troubleshooting Gaussian Jobs	168
Failed Job Messages	168
Jobs that provide questionable results.....	170
Gaussian Support Tools	170
BAB 19: GAMESS.....	171
Catatan Kunci	171
Dasar-Dasar GAMESS	171

Menjalankan Job GAMESS	172
Kata Kunci GAMESS	172
Menafsirkan Keluaran GAMESS.....	172
Troubleshooting Job GAMESS.....	172
Alat Pendukung GAMESS.....	173
GAMESS Basics.....	173
Running GAMESS Jobs	173
GAMESS Keywords.....	175
Interpreting GAMESS Output	176
Pemecahan Masalah Job GAMESS:	185
Pesan Job Gagal	185
Job yang memberikan hasil meragukan	186
Alat Pendukung GAMESS:	187
BAB 20: MOPAC.....	189
Catatan Kunci:	189
Dasar-Dasar MOPAC:	189
Menjalankan Job MOPAC:.....	189
Kata Kunci MOPAC:.....	189
Menafsirkan Keluaran MOPAC:.....	189
Pemecahan Masalah Job MOPAC:	189
Dasar-Dasar MOPAC:	189
Menjalankan Job MOPAC:.....	191
Kata Kunci MOPAC:.....	192
Menafsirkan Keluaran MOPAC:.....	193
Pemecahan Masalah Job MOPAC:	199
Pesan Job Gagal	200
Job yang memberikan hasil meragukan	201
BAB 21: ALAT BERBASIS WEB.....	202
Catatan Kunci:	202
WebMO	202
Gaussian Basis Set Order Form	202
Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database.....	202
Protein Data Bank	202
Molecular Libraries.....	202
WebMO	203
Gaussian Basis Set Order Form	206
Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database.....	208
Protein Data Bank	210
Molecular Libraries.....	212
Computational Chemistry for Chemistry Educators	215

BAB 22 MENGINTEGRASIKAN KIMIA KOMPUTASI KE DALAM AKTIVITAS YANG SUDAH ADA	217
22.1 Catatan Kunci	217
22.1.1 Memulai	217
22.1.2 Perencanaan dan Persiapan	217
22.1.3 Mengelola Laboratorium.....	217
22.1.4 Aktivitas untuk Siswa Kimia Lanjutan.....	218
22.1.5 Aktivitas untuk Siswa Tingkat Lebih Rendah dan/atau Lebih Muda	218
22.1.6 Menilai Pekerjaan Siswa	218
22.1.7 Mata Kuliah Formal dalam Kimia Komputasi	219
22.2 Memulai	219
22.3 Perencanaan dan Persiapan	220
22.4 Mengelola Laboratorium.....	221
22.5 Aktivitas untuk Siswa Kimia Lanjutan	222
22.6 Aktivitas untuk Siswa Tingkat Lebih Rendah dan/atau Lebih Muda	223
22.7 Menilai Pekerjaan Siswa	225
22.8 Kursus Formal dalam Kimia Komputasi.....	227
BAB 23 PENELITIAN KIMIA KOMPUTASI	231
23.1 Catatan Kunci	231
23.1.1 Memilih Masalah Penelitian:	231
23.1.2 Mengajukan Akun Penelitian:	231
23.1.3 Memilih Kimia Model:	232
23.1.4 Buku Catatan Kimia Komputasi:	232
23.1.5 Menyajikan Hasil:	232
23.1.6 Contoh Judul Proyek:.....	232
23.2 Memilih Masalah Penelitian:	232
23.3 Mengajukan Akun Penelitian:.....	235
23.4 Memilih Kimia Model:	236
23.5 Buku Catatan Kimia Komputasi:	237
23.6 Menyajikan Hasil.....	238
23.6.1 Poster	238
23.6.2 Abstrak Laboratorium	239
23.6.3 Artikel Bergaya Jurnal	241
23.7. Contoh Judul Proyek.....	242
23.7 Contoh Judul Proyek.....	242
DAFTAR PUSTAKA	260
GLOSARIUM.....	262

BAB 1: PENGANTAR ILMU KOMPUTASI

Catatan Utama:

Metode Melakukan Sains:

Sains modern menggunakan empat pendekatan dasar untuk mempelajari cara kerja alam: sains observasional, sains eksperimental, sains teoretis, dan sains komputasi. Dari keempat pendekatan tersebut, sains komputasi merupakan yang paling baru, dimungkinkan oleh kemajuan sangat besar pada perangkat keras dan perangkat lunak komputer selama 30 tahun terakhir. Sains komputasi, kadang-kadang dikenal sebagai pemodelan dan simulasi atau komputasi saintifik, digunakan secara luas dalam kimia, dan dikenal sebagai kimia komputasi atau pemodelan molekul. Ilmuwan komputasi menangani suatu aplikasi tertentu, yang untuknya suatu algoritma didefinisikan, kemudian dihitung menggunakan arsitektur tertentu.

Aplikasi:

Dalam sains komputasi, aplikasi merujuk pada jenis sains yang dikaji, dan/atau persoalan spesifik yang dibahas. Sebagai contoh, Panduan ini secara khusus membahas satu aplikasi: pemodelan molekul, yang juga dikenal sebagai kimia komputasi atau kimia kuantum komputasi. Secara khusus, Panduan ini berfokus pada penentuan struktur elektronik, yang melibatkan upaya menyelesaikan suatu algoritma tertentu, yaitu persamaan Schrödinger. Dalam penentuan struktur elektronik, kimiawan menghitung struktur, sifat, dan perilaku atom serta molekul, dengan penekanan pada elektron. Aplikasi lain mencakup astrofisika komputasi, epidemiologi komputasi, dan prediksi cuaca numerik (NWP).

Algoritma:

Dalam sains komputasi, persoalan ilmiah harus dinyatakan secara matematis, yang dikenal sebagai algoritma. Ilmuwan, sering kali bekerja sama dengan matematikawan, harus mendefinisikan model matematis untuk persoalan yang akan diselesaikan. Ilmuwan dapat menggunakan algoritma yang sudah ada, memodifikasi algoritma yang sudah ada, dan/atau menciptakan algoritma dari awal. Sebagian besar model matematis menggunakan pendekatan dan asumsi dalam algoritma untuk membantu menyederhanakan matematika. Model matematis harus diuji untuk melihat seberapa baik model tersebut merepresentasikan sains yang dimodelkan, dan evaluasi ini berlangsung sepanjang proses pemodelan.

Arsitektur:

Setelah suatu algoritma yang sesuai ditentukan, algoritma tersebut diterjemahkan menjadi satu atau lebih program komputer (perangkat lunak) dan diimplementasikan pada satu atau lebih jenis perangkat keras. Gabungan perangkat lunak dan perangkat keras disebut arsitektur komputasi, atau cukup disebut arsitektur. Perangkat lunak dapat berupa paket perangkat lunak yang sudah ada, seperti Gaussian, GAMESS, atau MOPAC dalam komunitas pemodelan molekul. Sebagai alternatif, satu atau lebih pemrogram komputer, yang bekerja sama dengan ilmuwan dan matematikawan, dapat mengembangkan perangkat lunak dari awal.

Bahasa pemrograman seperti C++, Java, dan high-performance Fortran (HPF) merupakan bahasa pemrograman yang umum. Dari sisi perangkat keras, kode dapat dijalankan pada komputer desktop atau laptop yang menjalankan Windows XP atau Macintosh OS X. Untuk kode yang lebih besar, komputer berkinerja tinggi sering digunakan. Mesin seperti ini biasanya memiliki lebih dari satu central processing unit (CPU), dapat menjalankan kode dengan lebih efisien, dan berbiaya besar. Terdapat sejumlah pusat superkomputasi di berbagai wilayah negara yang digunakan untuk mengerjakan persoalan besar dengan kode yang kompleks.

Masalah Tantangan Besar:

Masalah Tantangan Besar adalah persoalan yang kompleks dan memiliki implikasi ilmiah serta sosial yang penting. Persoalan seperti ini biasanya terutama dapat diselesaikan (atau hanya dapat diselesaikan) melalui pendekatan komputasi. Contoh masalah Tantangan Besar mencakup studi tentang bagaimana protein melipat dan pencarian sumber energi alternatif yang sesuai. Pemodelan molekul merupakan salah satu teknologi paling penting dalam penyelesaian masalah Tantangan Besar ini, dan tidak hanya digunakan dalam kimia, tetapi juga dalam biologi, ilmu lingkungan, dan kedokteran.

Metode Melakukan Sains:

Tujuan Panduan ini adalah memperkenalkan kepada pembaca teknologi, teknik, dan alat pemodelan molekul, yang juga dikenal sebagai kimia komputasi. Penggunaan komputasi dan perhitungan merupakan salah satu cara melakukan sains. Sains didefinisikan sebagai kajian tentang bagaimana alam berperilaku. Ilmuwan modern sepakat bahwa terdapat empat metode melakukan sains:

1. Sains observasional
2. Sains eksperimental
3. Sains teoretis
4. Sains komputasi

Tujuan sains dan penyelidikan ilmiah adalah menjawab pertanyaan serta mengembangkan teori baru tentang cara kerja alam, dan mengembangkan teknologi baru yang akan bermanfaat bagi umat manusia. Pertanyaan-pertanyaan fundamental dalam sains, khususnya yang berpotensi memiliki dampak sosial, politik, dan ilmiah yang luas, kadang-kadang disebut sebagai masalah Tantangan Besar. Beberapa masalah tersebut antara lain:

- Kimia: bagaimana protein melipat?
- Biologi: apa asal-usul kehidupan?
- Fisika: bagaimana nasib akhir alam semesta?
- Neurosains: apa itu kesadaran?
- Kedokteran: apa akar penyebab kanker?
- Ilmu komputer: bagaimana kita dapat mempercepat suatu komputasi, dan apa batas atasnya?

Sains modern berupaya menjawab persoalan-persoalan ini dengan menggunakan beragam metode, protokol penelitian, dan instrumen ilmiah. Dalam bab ini, empat metode dasar melakukan sains dijelaskan, dengan

penekanan pada metode paling baru—sains komputasi—yang berfungsi sebagai “induk” bagi bidang yang lebih spesifik, yaitu kimia komputasi.

1. Sains Observasional

Francis Collins, salah seorang ilmuwan yang berperan dalam pengembangan Human Genome Project, menyatakan hal berikut dalam bukunya *The Language of God* (hlm. 58):

Salah satu harapan yang paling dihargai oleh seorang ilmuwan adalah membuat pengamatan yang mengguncang suatu bidang penelitian. Ilmuwan memiliki kecenderungan anarkisme yang tersembunyi, berharap bahwa suatu hari mereka akan menemukan fakta tak terduga yang memaksa terganggunya kerangka [ilmiah] pada masa itu. Untuk hal seperti itulah Hadiah Nobel diberikan.

Observasi merupakan fondasi semua sains, dan fondasi semua metode melakukan sains. Sains dimulai, dan sering kali berakhir, dengan observasi. Siapa pun yang menghabiskan waktu bersama anak-anak yang sangat muda akan mengenali kemampuan bawaan anak-anak tersebut untuk melakukan pengamatan. Anak-anak kecil, dengan sedikit atau tanpa dorongan, dapat menghabiskan berjam-jam mengamati semut membangun sarang. Secara mendasar, sains observasional adalah bidang sains yang menggunakan berbagai perangkat, termasuk mata telanjang, untuk mengumpulkan data tentang suatu fenomena ilmiah tertentu. Observasi sering, tetapi tidak selalu, dilakukan dengan pertanyaan tertentu dalam pikiran. Sains observasional bergantung pada alat seperti mikroskop, teleskop, satelit, dan perangkat lain untuk meningkatkan kualitas pengamatan. Observasi membentuk dasar metode ilmiah utama, yaitu penalaran berbasis bukti.

[Catatan untuk pendidik: dalam mengajar sains, pendidik kadang-kadang menganggap bahwa siswa tahu cara mengamati, padahal hal ini sering kali tidak benar. Agaknya merupakan asumsi yang buruk bila terlalu mempercayai kemampuan observasi siswa sains pemula; karena itu, membantu siswa membuat pengamatan dan memahami apa yang mereka lihat, bahkan mempercayai apa yang mereka lihat, merupakan hal yang sangat penting dalam pendidikan sains.]

Sains observasional, seperti empat jenis sains lain yang dijelaskan di sini, sekaligus merupakan produk dan proses. Ilmuwan observasional menerapkan sejumlah teknologi, teknik, dan alat dalam proses pengumpulan data observasional, lalu dengan menggunakan penalaran berbasis bukti, berusaha mengusulkan kemungkinan penjelasan terhadap himpunan data tertentu yang dikumpulkan. Ilmuwan mengajukan pertanyaan seperti:

1. Apa yang dapat kita pelajari, apa yang kita pelajari dari observasi ini?
2. Bagaimana kita yakin bahwa observasi ini benar?
3. Mengapa kita harus peduli?

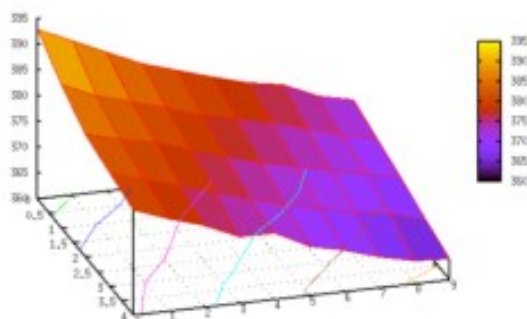
Proses observasional, seperti kebanyakan proses lain dalam sains, cenderung mengarah pada atau menyarankan observasi lain yang perlu dilakukan, mungkin dengan instrumentasi berbeda atau dari perspektif berbeda.

Sains observasional sangat berfokus pada proses, tetapi juga dapat dipandang sebagai produk. Produk sains observasional biasanya berupa kumpulan data informasi numerik. Teleskop radio, misalnya, mengumpulkan

sejumlah besar data numerik yang kemudian diubah menjadi “pengamatan” dengan menggunakan teknik seperti visualisasi ilmiah. Visualisasi ilmiah, suatu bentuk grafika komputer, mengubah angka menjadi gambar yang kemudian dapat digunakan oleh ilmuwan observasional. Sebagai contoh, gambar di bawah ini menunjukkan hasil studi kecil pada sebidang tanah, ketika ilmuwan observasional mengumpulkan data elevasi pada 50 titik berbeda. Data tersebut kemudian divisualisasikan, atau dirender, menjadi grafik yang dapat diputar sehingga ilmuwan dapat melihat profil tanah:

393	388	384	382	380.5
390	385	382	380	378
387	383	381	378	376
384	381	378.5	376	373
382	379	376.5	374	373
380	377.5	374.5	372	369.5
378	376	373	370.5	368
377	374	371.5	369	366
374	372	370	368	364.5
372.5	370.5	368.5	366	364

Visualisasi data elevasi - tampilan pertama dari halaman sumber.



Visualisasi data elevasi - tampilan kedua dari halaman sumber.

Sebagai alternatif, produk pendekatan observasional dapat berupa catatan lapangan tentang perilaku gorila di habitatnya. Apa pun formatnya, ilmuwan observasional sering mengambil data dan mencari pola atau kecenderungan. Seorang ilmuwan observasional dapat menganalisis data menggunakan alat matematis canggih dari bidang pengenalan pola dan/atau statistika. Sebagai contoh, kita sekarang telah mampu “mengamati” data struktur genetik banyak organisme hidup. Salah satu struktur tertentu adalah kode genetik untuk protein mioglobin, yang ditemukan pada otot hampir setiap hewan. Dengan menggunakan berbagai alat matematis, beberapa di antaranya dibuat khusus untuk persoalan ini, kita dapat menyusun struktur genetik dalam berbagai cara. Susunan yang berbeda menghasilkan pengamatan yang berbeda, dan kesimpulan yang berbeda. Data dan berbagai susunan tersebut merupakan produk dari pendekatan observasional ini.

2. Sains Eksperimental

Sains eksperimental biasanya adalah hal yang dipikirkan siswa dan masyarakat umum ketika mereka memikirkan sains. Stereotip tentang penyendiri berjas putih, agak kusut secara fisik maupun mental, yang bekerja di sudut gelap laboratorium, masih sangat lazim. Ada pula persepsi tentang sains eksperimental sebagai formula atau resep yang diterapkan pada pertanyaan apa pun, dengan jawaban sebagai hadiah di akhir penerapan langkah-langkah tersebut. Pendidik sains mungkin melanggengkan hal ini melalui pengajaran metode ilmiah, yang jika seseorang pernah menjadi juri pameran sains, tampak sangat jelas. Siswa sering berpikir bahwa jika mereka mengikuti empat atau lima langkah—membuat pengamatan, merumuskan hipotesis, melakukan beberapa pengujian, menghasilkan kesimpulan dengan deskripsi metode dan bahan yang sesuai—maka mereka sedang “melakukan” sains. Mungkin saja, tetapi sains, terutama sains eksperimental, jauh lebih berantakan daripada sistem berurutan ketat berbasis bagan alir yang sering diajarkan pendidik di kelas sains.

James Trefil, seorang ilmuwan terkenal yang banyak menulis tentang sains, menulis hal berikut dalam *The Nature of Science: An A-Z Guide to the Laws and Principles Governing Our Universe*:

Anda akan sering menemukan, terutama dalam buku teks, suatu prosedur bertahap yang dikatakan membentuk sesuatu yang disebut “metode ilmiah”. Biasanya bentuknya seperti, “Seorang ilmuwan pertamanya melakukan X, lalu melanjutkan ke Y, kemudian ke Z,” dan seterusnya. Ini membuat melakukan sains terdengar seperti membuat kue dari resep. Masalah dengan pendekatan ini bukan terutama bahwa pendekatan itu sepenuhnya salah—ilmuwan memang sering melakukan langkah X, Y, dan Z. Sebaliknya, masalahnya adalah bahwa pendekatan itu tidak memberi ruang bagi kreativitas manusia, kecerdikan, dan sifat keras kepala yang selalu menjadi komponen esensial dari usaha ilmiah. Menggambarkan proses sains melalui sebuah “metode” sama seperti menggambarkan lukisan Rembrandt atau Van Gogh hanya dari sisi di mana warna-warna tertentu diaplikasikan pada kanvas. Sains bukan padanan dari melukis dengan angka.

Sains eksperimental pada dasarnya berkaitan dengan mengambil pengamatan dan bukti yang dikumpulkan menggunakan teknik observasional, lalu melakukan pengujian spesifik terhadap suatu aspek dari pengamatan tersebut. Sains eksperimental sangat berkaitan dengan pembuatan pengukuran secara cukup logis dan sistematis. Sains eksperimental juga berkaitan dengan evaluasi dan penyelidikan hubungan sebab-akibat. Dengan mengidentifikasi dan mengisolasi atau mengendalikan variabel tertentu dari suatu fenomena, eksperimentalis dapat menguji pengaruh satu atau lebih variabel terhadap fenomena tersebut. Salah satu masalah nyata dalam sains eksperimental adalah sering kali sulit memastikan bahwa variabel yang diuji tidak mengubah perilaku alami. Dalam sains eksperimental, ilmuwan terutama memperhatikan tiga variabel:

1. Variabel bebas, yaitu kondisi yang diselidiki dan/atau dimanipulasi oleh eksperimentalis.
2. Variabel terikat, yaitu kondisi yang dihitung atau diukur.
3. Variabel pengganggu, yaitu variabel yang tidak dikendalikan dan mungkin atau mungkin tidak memengaruhi hasil eksperimen.

Ada banyak contoh baik tentang sains eksperimental. Salah satunya adalah Eksperimen Redi, yang dilakukan sekitar tahun 1670 oleh dokter Italia Francesco Redi. Ia ingin membuktikan atau menyangkal gagasan tentang generasi spontan, yaitu hipotesis bahwa bentuk kehidupan dapat muncul secara spontan dari sumber tak hidup, suatu fenomena yang dikenal sebagai abiogenesis. Eksperimen Redi elegan dalam kesederhanaannya.

Pertanyaan eksperimentalnya adalah asal-usul belatung, dan apakah kehidupan dalam bentuk belatung dapat muncul dari bukan kehidupan, dalam kasus ini daging.

Dugaannya, berdasarkan pengamatan, adalah bahwa belatung berasal dari lalat. Ia menyiapkan tiga toples, dan ke dalamnya ia memasukkan daging mentah. Toples 1 dibiarkan terbuka, Toples 2 ditutup dengan jaring, dan Toples 3 disegel dari lingkungan luar. Pada Toples 1, ia mengamati lalat bertelur di atas daging, diikuti kemunculan belatung. Pada Toples 2, ia mengamati lalat bertelur di atas jaring, dengan belatung muncul pada jaring. Pada Toples 3, tidak ada lalat yang muncul atau bertelur, dan selanjutnya tidak ada belatung yang muncul.

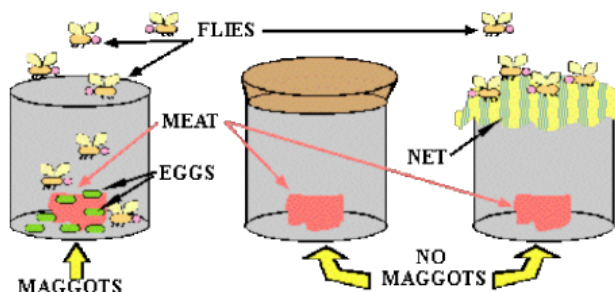


Diagram Eksperimen Redi pada halaman sumber.

Dalam eksperimen ini, variabel bebasnya adalah jenis penutup pada toples, variabel terikatnya adalah produksi belatung, dan beberapa variabel pengganggu adalah suhu, ukuran toples, kelembapan, serta ukuran dan jenis daging.

4. Sains Teoretis

Sains teoretis merupakan yang paling esoterik dari empat jenis sains. Siswa sekolah menengah pertama dan menengah atas, serta masyarakat umum, cenderung mampu mengidentifikasi ilmuwan teoretis, tetapi tidak mudah mendefinisikan apa itu sains teoretis. Jawaban paling umum terhadap pertanyaan “apa itu sains teoretis?” adalah menyebut Albert Einstein, contoh klasik seseorang yang melakukan sains teoretis. Sains teoretis selalu menjadi komponen utama dari keseluruhan proses penelitian, tetapi kompleksitasnya membuatnya kurang menonjol dibandingkan pendekatan observasional dan eksperimental.

Sains teoretis terutama bersifat matematis. Ilmuwan teoretis sering mencoba merepresentasikan secara matematis suatu fenomena yang dapat diamati atau tidak dapat diamati. Dengan menerapkan berbagai teknik matematis, teoretikus berupaya “membuktikan” keabsahan suatu hipotesis atau dugaan. Sering kali teori matematis tersebut diselidiki oleh ilmuwan observasional dan/atau eksperimentalis untuk semakin memperkuat atau menolak kesimpulan yang dicapai oleh teoretikus.

Produk akhir khas dari ilmuwan teoretis adalah satu, atau lebih sering serangkaian, deskripsi matematis yang relatif rumit mengenai suatu perilaku atau peristiwa ilmiah. Bahkan menemukan contoh sederhana pun menantang. Kebanyakan orang awam akan mengenal $E=mc^2$ dari Einstein, suatu deskripsi teoretis tentang jumlah energi yang terkandung dalam sejumlah zat. Jumlah energi (E), menurut teori ini, ditentukan dengan

mengalikan massa (m) suatu zat dengan kuadrat kecepatan cahaya (c). Ini merupakan deskripsi teoretis yang sangat baik tentang jumlah energi yang melekat dalam suatu zat, dan telah dibuktikan menggunakan teknik observasional dan eksperimental.

Contoh yang sedikit lebih rumit berasal dari kimia teoretis. Pada awal tahun 1930-an dipostulatkan bahwa perilaku elektron ketika bergerak mengelilingi inti atom dapat dideskripsikan menggunakan matematika. Perilaku matematis elektron dapat dituliskan sebagai fungsi gelombang, disebut demikian karena elektron berperilaku seperti gelombang yang terlihat di air ketika seseorang melempar batu ke kolam. Fungsi gelombang, disebut psi dan direpresentasikan oleh simbol Yunani Ψ , merupakan bagian dari persamaan yang tampak sederhana yang dibuat oleh fisikawan teoretis besar Erwin Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

Dalam persamaan ini, H adalah operator Hamiltonian. Ada banyak operator matematis, seperti tanda tambah, tanda kurang, dan tanda akar kuadrat. Bayangkan bahwa operator Hamiltonian hanyalah jenis akar kuadrat yang lebih rumit, dan operator itu melakukan sesuatu terhadap simbol di sebelah kanannya, yaitu psi, fungsi gelombang elektron.

Apa yang terjadi pada sisi lainnya? Melakukan operasi Hamiltonian pada fungsi gelombang menghasilkan energi (E) elektron. Jika seorang kimiawan mengetahui energi elektron, ia dapat mengatakan banyak hal tentang bagaimana atom berperilaku. Perhatikan, bagaimanapun, bahwa bagian lain dari jawaban di sisi kanan adalah pengulangan fungsi gelombang psi. Persamaan ini merupakan jenis khusus persamaan yang dikenal sebagai eigenfunction. Dalam eigenfunction, melakukan operasi matematis pada sisi kiri menghasilkan pengulangan fungsi tersebut yang dikalikan dengan suatu konstanta. Dalam kasus ini, psi dikenai operasi, lalu muncul kembali dalam jawaban yang dikalikan dengan konstanta, yang dalam kasus ini adalah energi atom.

Jika ini belum cukup rumit, apakah operator Hamiltonian itu? Bentuknya seperti berikut:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\text{electron}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_J \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right)$$

Operator Hamiltonian sebagaimana tercetak pada halaman sumber.

Operator ini tidak seseram kelihatannya jika diingat bahwa partikel dengan muatan sejenis saling tolak-menolak dan partikel dengan muatan berlawanan saling tarik-menarik. Angka di atas operator menandai empat bagian dari persamaan matematis ini:

1. Bagian 1 menghitung energi kinetik (K.E.) elektron; berdasarkan persamaan $1/2 mv^2$, dengan kecepatan didasarkan pada turunan parsial elektron dalam ruang koordinat x-y-z. Turunan parsial adalah sifat matematis dari kalkulus yang mengukur perilaku perubahan; dalam hal ini perubahan energi kinetik ketika posisi elektron berubah pada arah x, y, dan z. Simbol yang tampak seperti “E besar”

- merepresentasikan huruf Yunani “sigma”. Simbol ini menyatakan penjumlahan. Dalam hal ini, persamaan menyatakan agar semua perubahan energi kinetik dalam ruang tiga dimensi dijumlahkan.
2. Bagian 2 menentukan afinitas elektron bermuatan negatif terhadap inti bermuatan positif. Pada bagian ini, Z adalah nomor atom, R adalah jarak inti dari elektron, dan r adalah jarak elektron dari inti. Subskrip I dan i masing-masing merujuk pada jumlah inti dan elektron yang terdapat dalam sistem.
 3. Bagian 3 menghitung tolakan elektronik satu elektron terhadap elektron lain. Subskrip digunakan untuk membedakan satu elektron dari elektron lainnya.
 4. Bagian 4 menghitung tolakan inti dari dua inti bermuatan positif. Subskrip kembali membantu membedakan satu inti dari inti yang lain.

Pembaca sangat dianjurkan untuk menelusuri deskripsi ini sebagai cara memahami bukan hanya teori ilmiah tertentu ini, yang akan dijumpai kembali nanti, tetapi juga kompleksitas matematis yang biasanya ditemukan dalam sains teoretis.

Normanya adalah bahwa eksperimentalis dan observasionalis akan berusaha memvalidasi matematika ini dengan eksperimen dan observasi, yang mengarah pada penerimaan, modifikasi, atau penolakan matematika tersebut. Persamaan khusus ini telah berulang kali ditunjukkan mampu memprediksi sifat atom dan atom dalam molekul, dengan satu masalah: secara matematis terlalu rumit untuk diselesaikan bagi sistem atom apa pun yang memiliki lebih dari beberapa elektron. Hal ini membawa kita pada jenis sains keempat: sains komputasi.

4. Sains Komputasi

Pernah dikemukakan (sumber tidak diketahui) bahwa jika teknologi pesawat berkembang dengan laju yang sama seperti teknologi komputer, maka orang dapat menaiki Boeing 747 yang cukup besar untuk membawa 12.000 orang ke bulan dalam waktu sekitar tiga jam dengan biaya perjalanan pulang-pergi sekitar \$12,00. Teknologi komputer, khususnya dalam peningkatan kecepatan perhitungan dan perangkat penyimpanan memori yang lebih efisien, telah berkembang dengan sangat cepat selama 30 tahun terakhir. Banyak kemajuan dalam perangkat keras komputer dan dalam algoritma (perangkat lunak) yang mengendalikan komputer telah menghadirkan alat baru untuk menyelidiki persoalan ilmiah, yaitu sains komputasi. Sains komputasi merupakan pendekatan terbaru dari empat pendekatan penyelidikan ilmiah, dan merevolusi cara ilmuwan bekerja serta cara mereka berpikir tentang melakukan sains.

Sains komputasi adalah penerapan ilmu komputer dan teknik matematis untuk menyelesaikan persoalan besar dan kompleks. Sains komputasi memanfaatkan bukan hanya kemajuan perangkat keras komputer, tetapi mungkin lebih penting lagi, kemajuan dalam algoritma komputer dan teknik matematis. Sains komputasi memungkinkan ilmuwan melakukan hal-hal yang sebelumnya terlalu sulit dilakukan karena kompleksitas matematika, banyaknya perhitungan yang terlibat, atau gabungan keduanya. Sains komputasi memungkinkan ilmuwan membangun model yang memungkinkan prediksi tentang apa yang mungkin terjadi di laboratorium. Dengan demikian, sains komputasi bersifat melengkapi metode sains yang lain.

Peneliti dapat menggunakan teknik komputasi untuk mencapai sejumlah tujuan:

1. Melakukan eksperimen yang mungkin terlalu berbahaya dilakukan di laboratorium. Ilmuwan, misalnya, dapat menggunakan teknik komputasi untuk memprediksi bagaimana obat baru mungkin berperilaku di dalam tubuh. Ini memungkinkan mereka mengurangi, tetapi tidak menghilangkan, jumlah uji hewan yang mungkin dilakukan sebelum berkembangnya teknik farmakologi komputasi ini.
2. Melakukan eksperimen yang terjadi terlalu cepat atau terlalu lambat. Sebagai contoh, model perubahan iklim global memungkinkan ilmuwan lingkungan menjalankan model prediktif bertahun-tahun ke masa depan untuk menentukan bagaimana aktivitas manusia masa lalu, kini, dan masa depan mungkin memengaruhi suhu Bumi.
3. Melakukan eksperimen yang mungkin terlalu mahal dilakukan di laboratorium. Terutama dalam kimia, terdapat sejumlah eksperimen yang membutuhkan instrumentasi mahal. Sebagian di antaranya sekarang dapat disimulasikan menggunakan versi komputasi dari instrumentasi tersebut. Meskipun hal ini tidak menggantikan pentingnya memiliki instrumen yang sebenarnya, hal ini memberi ilmuwan—dan siswa sains—cara untuk berinteraksi dengan instrumen tersebut. Di bidang selain kimia, simulator penerbangan merupakan contoh baik penggunaan perangkat lunak simulasi sebagai metode penghematan biaya. Simulator penerbangan jauh lebih murah daripada pesawat yang sebenarnya, dan juga lebih aman bagi pilot!
4. Melakukan eksperimen yang hanya dapat diselesaikan menggunakan pendekatan komputasi. Banyak topik dalam astrofisika, seperti pembentukan galaksi, tidak dapat diamati dengan mudah, dan tentu tidak tunduk pada teknik eksperimental. Model komputasi, yang didasarkan pada matematika yang dipahami dengan baik, memungkinkan astrofisikawan menguji berbagai parameter dan skenario.

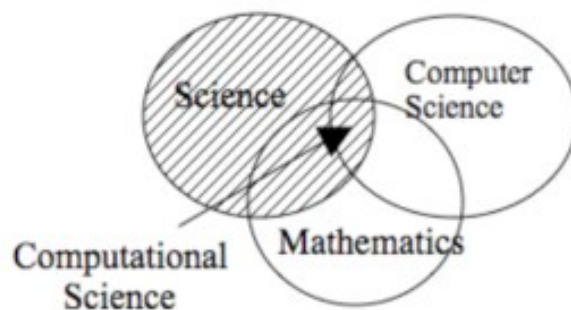
Meskipun model komputasi tidak dapat menggantikan laboratorium, model tersebut jelas telah menjadi bagian integral dari keseluruhan pencarian pengetahuan ilmiah.

Ada banyak definisi tentang sains komputasi; sebagian besar menggambarkannya sebagai pendekatan interdisipliner untuk menyelesaikan persoalan kompleks yang menggunakan konsep dan keterampilan dari disiplin sains, ilmu komputer, dan matematika. Yang sangat penting adalah bahwa sains komputasi bukan ilmu komputer. Sains komputasi adalah metodologi yang memungkinkan kajian berbagai fenomena. Seperti tiga pendekatan lainnya, sains komputasi sekaligus merupakan metode melakukan sains dan disiplin tersendiri. Sebagai contoh, orang dapat melihat penelitian sains komputasi menggunakan hukum asosiatif matematika:

Komputasional (penelitian sains)

Dalam contoh pertama, ilmuwan dapat menggunakan komputasi sebagai metode melakukan penelitian sains. Komputasi digunakan untuk melakukan penelitian ilmiah. Akan tetapi, ilmuwan juga melakukan penelitian tentang bagaimana menggunakan sains komputasi sebagai alat penyelidikan dan eksplorasi. Sebagaimana benar untuk tiga pendekatan ilmiah lainnya, sebagian ilmuwan menggunakan teknologi, teknik, dan alat observasi-eksperimen-teori, sedangkan sebagian peneliti mengembangkan teknologi, teknik, dan alat baru untuk bidang-bidang tersebut. Dengan kata lain, keempat jenis sains adalah proses sekaligus produk dalam skema besar penyelidikan ilmiah.

Ada cara lain untuk memandang sains komputasi. Sebagian orang akan menggambarkannya sebagai perpotongan tiga disiplin:

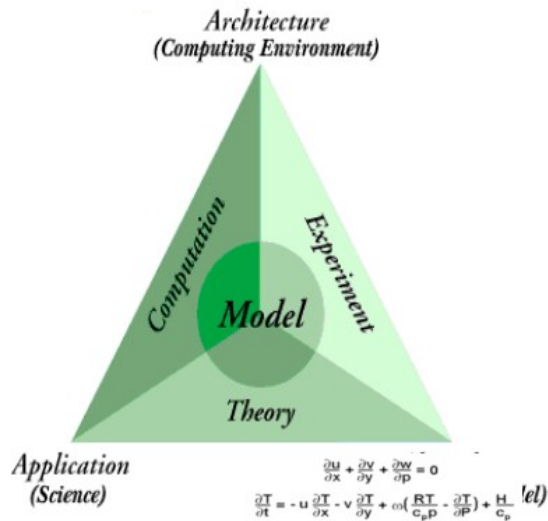


Skema hubungan disiplin dalam sains komputasi pada halaman sumber.

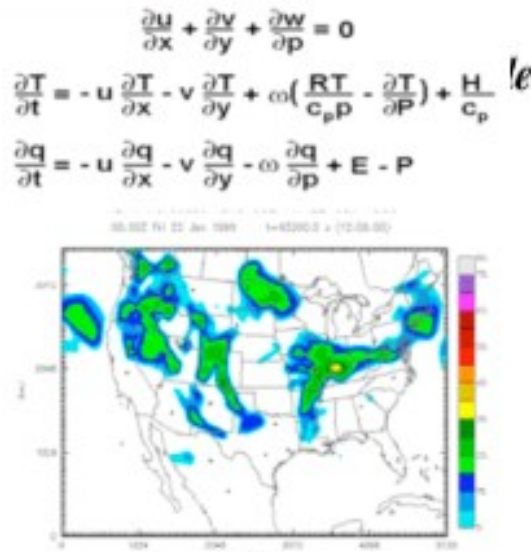
Sains komputasi bukan ilmu komputer, yang berkaitan dengan penulisan program perangkat lunak dan/atau pengembangan produk perangkat keras baru. Sains komputasi sering didefinisikan sebagai sains yang berada pada perpotongan antara sains, ilmu komputer, dan matematika. Dikenal juga sebagai pemodelan dan simulasi, bidang sains komputasi berusaha menciptakan dan menggunakan model komputer sebagai metode untuk membuat observasi, melakukan eksperimen, dan menciptakan atau menguji teori baru.

Jika perhitungan atau penelitian dilakukan pada komputer besar berkekuatan tinggi, ilmuwan menyebut subjek tersebut sebagai high-performance computing (HPC), atau superkomputasi. Banyak tantangan ilmiah masa kini dan masa depan akan sangat bergantung pada penerapan metodologi baru ini.

Metode lain untuk menggambarkan sains komputasi adalah: aplikasi, algoritma, dan arsitektur. Aplikasi menggambarkan persoalan ilmiah tertentu yang akan diselesaikan. Sebagai contoh, pada bagian tentang sains teoretis di atas, aplikasinya adalah struktur elektronik atom dan molekul. Dalam biologi, kita mungkin memiliki aplikasi berupa pengategorian semua gen dalam genom manusia, atau memprediksi cuaca dalam aplikasi meteorologi. Langkah berikutnya adalah kemampuan mendeskripsikan aplikasi tersebut dalam istilah matematis, atau dikenal sebagai algoritma. Contoh algoritma yang baik adalah, sekali lagi, persamaan Schrödinger dengan operator Hamiltonian yang rumit seperti ditunjukkan sebelumnya. Perbedaannya kini, dibandingkan dengan asal-usul persamaan itu pada pertengahan 1900-an, adalah bahwa sekarang kita memiliki arsitektur; dalam hal ini perangkat keras dan perangkat lunak komputer yang memungkinkan kita menulis program untuk menghitung persoalan yang sangat rumit tersebut. Grafik di kanan berusaha menangkap deskripsi sains komputasi ini. Produk akhirnya adalah model komputer, yang didukung oleh, dan juga mendukung, eksperimen, teori, dan komputasi. Dengan model komputasi, kita kembali dapat melakukan eksperimen numerik “bagaimana jika”, menguji pendekatan dan teori matematis, serta mempelajari fenomena yang sulit, kalau bukan mustahil, dipelajari secara observasional atau eksperimental.



Model hubungan aplikasi, arsitektur, teori, eksperimen, dan komputasi pada halaman sumber.

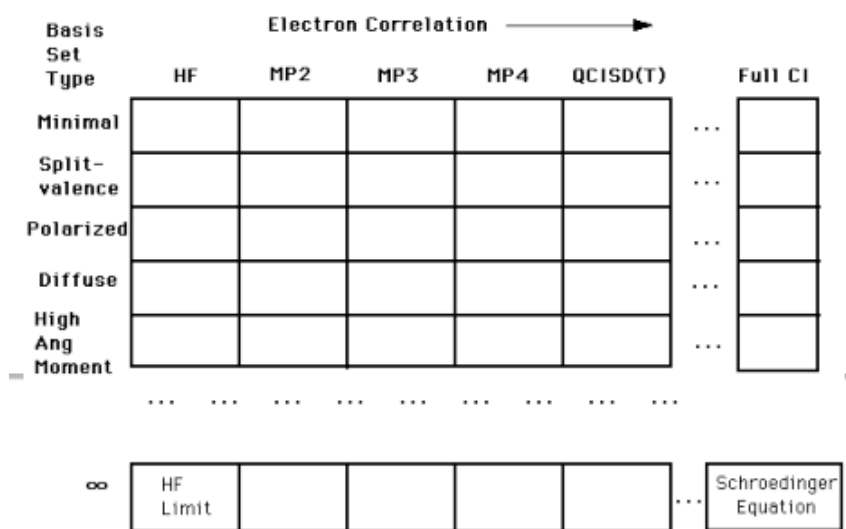


Ilustrasi keluaran model/visualisasi pada halaman sumber.

Salah satu tantangan bagi ilmuwan komputasi adalah bahwa sering kali keseluruhan algoritma untuk suatu peristiwa tertentu tidak diketahui, atau algoritma tersebut begitu kompleks sehingga superkomputer modern sekalipun belum mampu menanganinya. Contoh yang pertama adalah prediksi cuaca. Pemodelan prediksi cuaca numerik (NWP) memiliki gagasan yang sangat baik tentang matematika kimia dan fisika atmosfer, tetapi tidak sempurna. Meteorolog komputasi cukup berhasil memodelkan efek cuaca besar di atmosfer bagian atas, tetapi kondisi cuaca lokal—yang justru paling diperhatikan orang—secara matematis luar biasa kompleks.

Masalah Schrödinger elektronik merupakan contoh kedua. Bahkan sekarang, dengan komputer yang mampu menyelesaikan satu triliun perhitungan per detik, kita masih harus membuat pendekatan untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger. Satu pendekatan berkaitan dengan matematika apa yang digunakan untuk memulai

persamaan, suatu pendekatan seperti “memancing pompa matematis”. Pendekatan kedua berkaitan dengan seberapa cermat seseorang menghitung interaksi satu elektron ketika berhadapan dengan elektron-elektron lain. Bagan menunjukkan jenis pertama di sisi kiri, yaitu jenis himpunan basis, dan pendekatan kedua, yaitu korelasi elektron, dari kiri ke kanan. Keadaan mutakhir saat ini berada kira-kira menuju kanan bawah grafik ini, tetapi sama sekali belum mendekati kemampuan menyelesaikan persamaan Schrödinger secara eksak sepenuhnya. Pendekatan terhadap realitas menjadi aturan utama dalam sains komputasi.



Bagan tingkat pendekatan himpunan basis dan korelasi elektron pada halaman sumber.

Masing-masing dari tiga aspek—aplikasi, algoritma, dan arsitektur—dijelaskan lebih rinci pada bagian-bagian berikut.

Aplikasi:

Dalam pandangan ini, sains komputasi adalah usaha ilmiah (aplikasi) yang didukung oleh konsep dan keterampilan matematika (algoritma) serta ilmu komputer (arsitektur). Pusat dari setiap persoalan sains komputasi adalah sains itu sendiri: peristiwa atau persoalan ilmiah apa yang menarik? Apa batas-batasnya, komponen atau faktor apa yang menjadi bagian dari sistem, asumsi apa yang dapat dibuat tentang perilakunya, dan apa yang kita ketahui tentang sistem lain yang memiliki kemiripan dengan sistem yang ingin kita pelajari? Karena itu, aplikasi menggambarkan persoalan yang akan diselesaikan. Beberapa contoh aplikasi adalah:

- Kimia: penentuan struktur elektronik
- Biologi: genetika dan genomika
- Fisika: astrofisika dan kosmologi
- Matematika: geometri komputasi
- Kedokteran: epidemiologi komputasi, desain obat berbantuan komputer
- Ilmu lingkungan: pemodelan kualitas udara dan prediksi cuaca numerik

Algoritma:

Aplikasi, atau persoalan yang akan diselesaikan, memungkinkan peneliti bergerak ke bagian tugas berikutnya: pencarian algoritma yang sesuai. Dalam sains komputasi, algoritma adalah model matematis yang dapat dibuat untuk merepresentasikan perilaku yang dideskripsikan oleh parameter-parameter persoalan. Sering kali pemodel perlu menggunakan satu atau beberapa metode numerik, atau “resep” numerik, untuk memulai penyelesaian model matematis yang dihasilkan. Banyak metode numerik terlalu kompleks untuk dihitung dengan tangan dan/atau memerlukan perhitungan berulang—iterasi—untuk menentukan jawaban. Penggunaan perhitungan berulang untuk “mendekati” suatu solusi ini dikenal dalam matematika sebagai konvergensi, dan merupakan konsep yang banyak digunakan dalam pemodelan molekul.

Pada titik ini kita dapat menggunakan teknologi ilmu komputer untuk mengimplementasikan algoritma atau model matematis kita pada komputer dengan ukuran yang sesuai menggunakan suatu alat perangkat lunak komputasi. Kombinasi perangkat keras dan perangkat lunak secara kolektif dikenal sebagai arsitektur. Ilmuwan komputasi perlu mengetahui cara memilih alat komputasi yang tepat untuk mengimplementasikan algoritma yang menjadi model tersebut.

Proses aplikasi-algoritma-arsitektur dapat diilustrasikan dengan persoalan sederhana, meskipun agak tidak masuk akal. Aplikasi yang akan diselesaikan relatif sederhana: bagaimana seseorang mengikat tali sepatu? Persoalan ini dipilih karena tidak memerlukan pemahaman ilmiah—sebagian besar pembaca seharusnya tahu cara mengikat tali sepatu! Karena pembaca memahami persoalan yang akan diselesaikan, proses pengembangan algoritma dapat dimulai.

Langkah pertama dalam pengembangan algoritma adalah asumsi atau pendekatan. Sepatu memiliki satu tali sepatu per sepatu, tetapi dalam mengikat sepatu secara fungsional terdapat dua tali yang berbeda. Kedua bagian itu dapat diberi label X dan Y atau A dan B. Asumsi yang dibuat di sini adalah bahwa setiap bagian, A dan B, merupakan entitas terpisah, padahal sebenarnya semuanya adalah satu tali sepatu. Asumsi penyederhanaan ini memungkinkan algoritma dilakukan, dan untungnya tidak mengubah jawaban secara substansial. Sekarang, kita mulai mengikat sepatu dengan meletakkan A di atas B, yang direpresentasikan sebagai “pembagian”:

$$TYS = A / B$$

Pada tahap ini, kita memiliki A baru dan B baru, keduanya sedikit lebih pendek daripada semula, karena sebagian dari masing-masing “terpakai” dalam simpul. Pertanyaannya: dapatkah kita menyederhanakan persoalan dengan tetap menyebut tali itu A dan B, karena hanya sedikit bagian dari A dan B asli yang digunakan dalam simpul? Jika kita tidak dapat menerima asumsi ini, algoritma menjadi jauh lebih rumit dan mungkin kurang berguna, meskipun lebih akurat. Bahkan jika kita tidak menerima asumsi ini, tetap akan ada kesalahan yang diperkenalkan dalam bentuk galat pembulatan. Karena cara komputer menyimpan angka, setiap kali perhitungan dilakukan, sejumlah ketelitian hilang. Galat pembulatan adalah kesalahan yang terjadi secara “alami” sebagai fungsi dari tingkat presisi alat ukur dan/atau lingkungan komputasi. Dalam kasus ini, kita dapat mengatakan bahwa kesalahan yang diperkenalkan dengan mengabaikan bagian sangat kecil dari

A dan B yang berada di dalam simpul itu sendiri bersifat sepele, sehingga kita akan terus menyebut masing-masing tali dengan nama aslinya, A dan B.

Apa bagian berikutnya dari algoritma? Pada tahap ini, kita melipat A dan B masing-masing menjadi setengah, secara matematis mengalikannya dengan 0,5, lalu meletakkan A yang setengah terlipat di atas B yang setengah terlipat, sebagai pembagian. Setelah operasi ini dilakukan, algoritma selesai, dan seluruh algoritma TYS adalah sebagai berikut:

$$TYS = A / B + 0.5A / 0.5B$$

Salah satu tantangan nyata sains komputasi adalah mengembangkan kemampuan untuk “melihat dunia” sebagai algoritma matematis. Ilmuwan komputasi yang baik memikirkan disiplin mereka—kimia, fisika, biologi, dan sebagainya—dalam istilah matematis, suatu pola pikir yang sangat berbeda dari ilmuwan observasional atau eksperimental. Organisasi seperti National Science Foundation (NSF) pada tingkat federal, dan lembaga pendanaan seperti Burroughs Wellcome Fund (BWF), mendukung pengembangan sumber daya seperti server North Carolina High School Computational Chemistry dan Panduan ini agar ilmuwan, matematikawan, dan insinyur masa depan memiliki kesempatan mengembangkan pola pikir serta keterampilan matematis dan komputasi tersebut.

Arsitektur:

Setelah kita membuat algoritma, kita dapat menggunakan berbagai alat komputasi, termasuk pensil, untuk menghasilkan solusi bagi algoritma tersebut dalam berbagai kondisi. Model matematis tentang mengikat sepatu ini memungkinkan kita melakukan simulasi—melakukan skenario “bagaimana jika” dengan mengubah parameter masukan atau kondisi awal dari peristiwa fisik.

Masalah Tantangan Besar:

Jelas terdapat hubungan simbiotik antara keempat bidang tersebut. Observasi sering menginspirasi eksperimen baru, data eksperimental digunakan untuk menghasilkan konstruksi teoretis baru, dan matematika ini digunakan untuk membangun serta memvalidasi model komputasi. Pertanyaan-pertanyaan fundamental dalam sains, terutama yang berpotensi memiliki dampak sosial, politik, dan ilmiah yang luas, kadang-kadang disebut masalah Tantangan Besar. Banyak masalah Tantangan Besar merupakan persoalan yang hanya dapat diselesaikan secara komputasional. Bahkan, terdapat beberapa definisi masalah Tantangan Besar yang membatasi persoalan tersebut hanya pada masalah yang dapat diselesaikan oleh komputer. Tentu saja, persoalan kimia dianggap oleh semua ilmuwan komputasi sebagai salah satu kategori utama Tantangan Besar. Dalam kimia, telah dikemukakan argumen bahwa kita telah mengetahui, sejak 1928, seluruh matematika teoretis yang diperlukan untuk menyelesaikan setiap persoalan kimia. Baru sejak kelahiran sains komputasi pada akhir 1950-an kita memiliki alat dan teknologi yang diperlukan untuk menyelesaikan persamaan matematis kompleks yang lahir dari para teoretikus.

Masalah Tantangan Besar saat ini dalam kimia mencakup contoh berikut:

- Struktur protein, khususnya pelipatan protein

- Desain obat berbantuan komputer
- Model kimia lingkungan, terutama yang berkaitan dengan pemanasan global dan polusi
- Pengembangan sumber energi bebas karbon

Jelas bahwa penyelesaian tantangan-tantangan ini, yang semuanya sangat penting bagi sains dan masyarakat secara keseluruhan, bergantung pada sejauh mana ilmuwan saat ini dan masa depan memahami, serta mampu memanfaatkan, teknologi, teknik, dan alat sains komputasi dan kimia komputasi.

BAB 2: PENGANTAR PEMODELAN MOLEKUL

Catatan Utama:

Definisi Pemodelan Molekul:

Pemodelan molekul adalah istilah umum yang digunakan untuk mendeskripsikan penggunaan komputer untuk membangun molekul dan melakukan berbagai perhitungan pada molekul tersebut guna memprediksi karakteristik dan perilaku kimianya. Istilah pemodelan molekul sering digunakan secara sinonim dengan istilah kimia komputasi. Kimia komputasi adalah istilah yang lebih luas, merujuk pada setiap penggunaan komputer untuk mempelajari sistem kimia. Sebagian kimiawan menggunakan istilah kimia kuantum komputasi untuk merujuk pada penggunaan komputer dalam melakukan perhitungan struktur elektronik, yaitu ketika elektron dalam suatu sistem kimia dihitung. [CATATAN: dalam Panduan ini istilah pemodelan molekul, kimia komputasi, dan komputasi struktur elektronik digunakan secara sinonim; pembaca disarankan menyadari bahwa praktik ini tidak diterima secara luas!]

Pemodel Molekul:

Pemodel molekul, atau kimiawan komputasi, adalah ilmuwan yang secara khusus terlatih dalam teknologi, teknik, dan alat pemodelan molekul. Bidang ini dengan cepat menjadi subspecialisasi baru dalam kimia, memperoleh arti penting berdampingan dengan subdisiplin seperti kimia organik, anorganik, analitik, fisik, dan industri. Kimiawan komputasi memiliki jurnal sendiri, seperti *Journal of Computational Chemistry*, dan kimia komputasi semakin diakui sebagai disiplin tersendiri. Universitas mulai menawarkan konsentrasi dan/atau program mayor dalam kimia komputasi.

Kegunaan Dasar:

Pemodelan molekul digunakan untuk menghitung berbagai sifat atom dan molekul individual. Kimiawan biasanya ingin mengetahui tiga hal tentang suatu molekul individual: struktur kimianya, yaitu jumlah dan jenis atom, ikatan, panjang ikatan, sudut, dan sudut dihedral; sifat-sifatnya, yaitu karakteristik dasar molekul seperti energi molekul, entalpi, dan frekuensi vibrasi; serta aktivitasnya, yaitu karakteristik yang menggambarkan bagaimana molekul berperilaku di hadapan molekul lain, seperti nukleofilisitas, elektrofilisitas, dan potensial elektrostatik.

Metode:

Kimiawan komputasi harus mempelajari dan menerapkan berbagai metode pada situasi pemodelan tertentu. Untuk tujuan Panduan ini, fokusnya adalah pada empat metode umum: mekanika molekul (MM); metode kimia kuantum *ab initio*; metode kimia kuantum semi-empiris; dan metode terbaru, *Density Functional Theory* (DFT). Bergantung pada seberapa luas seseorang mendefinisikan pemodelan molekul atau kimia komputasi, terdapat sejumlah metode lain yang dapat dipertimbangkan.

Alat:

Alat dapat dideskripsikan sebagai perangkat lunak dan perangkat keras komputer. Kimiawan komputasi memiliki semakin banyak program dan alat perangkat lunak komputer untuk melakukan berbagai jenis perhitungan kimia. Kimiawan komputasi memperhatikan pilihan platform komputasi, mulai dari komputer desktop sederhana hingga penggunaan superkomputer berkinerja sangat tinggi. Dalam melakukan perhitungan pemodelan molekul, kimiawan sering dibatasi oleh perangkat lunak dan daya komputasi yang tersedia. Dengan hadirnya perangkat lunak kimia komputasi desktop dan mesin desktop yang semakin kuat, kimia komputasi bergerak dari pusat superkomputasi ke laboratorium komputer universitas dan sekolah menengah.

Definisi Pemodelan Molekul:

Pemodelan molekul adalah istilah umum yang luas yang mendefinisikan penggunaan komputer untuk mempelajari sistem kimia, dengan penekanan pada struktur, sifat, dan aktivitas molekul. Seperti banyak bidang kajian, terdapat sejumlah istilah yang digunakan untuk mendeskripsikan aspek atau area tertentu dari disiplin ini. Istilah kimia komputasi sering digunakan secara sinonim dengan pemodelan molekul. Kimia komputasi oleh sebagian orang dianggap sebagai istilah yang jauh lebih luas, merujuk pada setiap penggunaan komputer untuk mempelajari perilaku atau sistem kimia. Salah satu bidang spesifik adalah kimia kuantum komputasi. Ini merupakan subdisiplin terbesar dari kimia komputasi, yang berfokus secara khusus pada penentuan perilaku elektron dalam sistem kimia, termasuk pada tingkat atom dan molekul. Istilah lain untuk bidang kimia komputasi ini adalah penentuan struktur elektronik.

Dengan pengecualian pembahasan tentang mekanika molekul, Panduan ini terutama berkaitan dengan penentuan struktur elektronik. Ada beberapa alasan untuk ini. Pertama, Panduan ini dirancang untuk mendukung siswa dan pendidik kimia yang menggunakan server North Carolina High School Computational Chemistry sebagai platform komputasi utama. Kedua, penentuan struktur elektronik memberikan keluasan dan kedalaman yang sangat besar dalam kajian kimia. Ketika pembaca mengembangkan ketertarikan, pengalaman, dan keahlian dalam perhitungan struktur elektronik, pembaca didorong untuk memperluas definisinya tentang kimia komputasi.

Pemodel Molekul:

Kimiawan semakin mengidentifikasi diri sebagai pemodel molekul dan/atau kimiawan komputasi. Secara kasar terdapat dua jenis kimiawan komputasi: mereka yang menerapkan teknik dan alat kimia komputasi untuk menyelesaikan persoalan menarik, dan mereka yang bekerja untuk memperbaiki teknik dan alat tersebut. Banyak kimiawan dan ilmuwan lain, terutama di bidang kedokteran, akan mengembangkan kemahiran dasar dalam pemodelan molekul, tetapi akan mencari saran dan bimbingan dari kimiawan yang mencurahkan bagian penting dari karier ilmiahnya pada bidang ini. Dalam pelatihan kimiawan baru, kimiawan baru mempelajari sedikit tentang sebagian besar, jika bukan semua, alat dan subdisiplin bidang ini, lalu mengkhususkan diri pada alat dan/atau teknik tertentu pada tingkat pascasarjana dan/atau pascadoktoral. Pemodelan molekul dengan cepat menjadi salah satu alat penting yang harus dipelajari, bersama keterampilan

dasar laboratorium basah, seperti titrasi, pembuatan larutan, dan sebagainya, serta penggunaan alat kimia khusus seperti spektrofotometer inframerah dan instrumen spektroskopi. Semakin banyak universitas dan lembaga penelitian membangun laboratorium yang dikhususkan untuk aplikasi dan penelitian pemodelan molekul yang akan memajukan bidang ini.

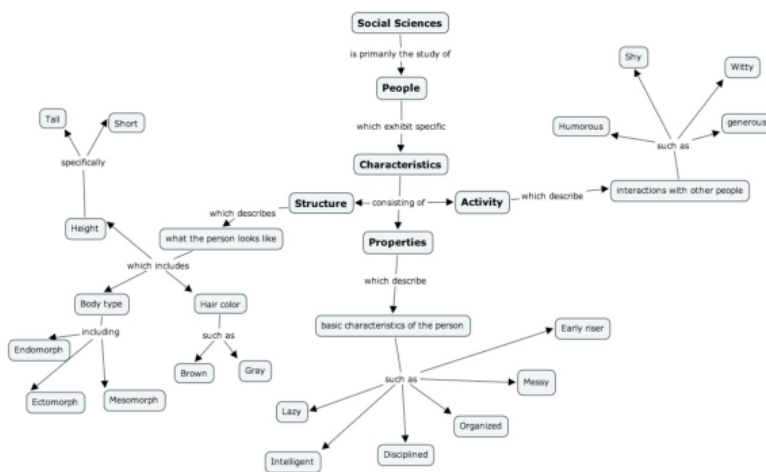
Kegunaan Dasar:

Pemodelan molekul memungkinkan pengguna menentukan tiga hal fundamental yang menarik dari suatu molekul atau sistem molekul:

- struktur, atau geometri molekul
- sifat atau sifat-sifat suatu molekul atau sistem molekul
- aktivitas, atau reaktivitas, suatu molekul atau sistem molekul.

Penentuan ini dapat dilakukan untuk memvalidasi studi eksperimental, atau dapat dilakukan untuk memprediksi hasil eksperimental. Dengan meningkatnya kecanggihan teknologi, pemodelan molekul dapat digunakan untuk mengurangi ketergantungan pada prosedur eksperimental kimia basah atau tradisional.

Peta konsep berikut berupaya menyampaikan bagaimana pemodelan molekul digunakan. Gambar pertama adalah peta konsep yang mendeskripsikan bidang ilmu sosial. Peta tersebut mendefinisikan ilmu sosial sebagai “kajian tentang manusia” yang menunjukkan karakteristik tertentu. Peta itu kemudian membagi karakteristik ini ke dalam tiga kategori: karakteristik yang mendeskripsikan “struktur” manusia, yang sebagian besar berfokus pada karakteristik fisik; karakteristik yang mendeskripsikan “sifat” manusia, yaitu karakteristik dasar yang dimiliki seseorang sepanjang waktu tanpa bergantung pada lingkungan sekitarnya; dan karakteristik yang mendeskripsikan “aktivitas” orang tersebut, yaitu karakteristik yang hanya bermakna dalam kehadiran orang lain. Sebagai contoh, seseorang dapat dideskripsikan sebagai tinggi dan tampan, berantakan, dan humoris. Tinggi dan tampan membantu kita memvisualisasikan penampilan fisiknya. Istilah “berantakan” adalah sifat karakter dasar, dan diasumsikan bahwa orang tersebut berantakan tanpa memandang situasinya. Akan tetapi, istilah “humoris” hanya bermakna dalam konteks berada di hadapan orang lain. Seseorang tidak melabeli dirinya sendiri sebagai humoris. Deskripsi itu hanya muncul dari interaksinya dengan orang lain.

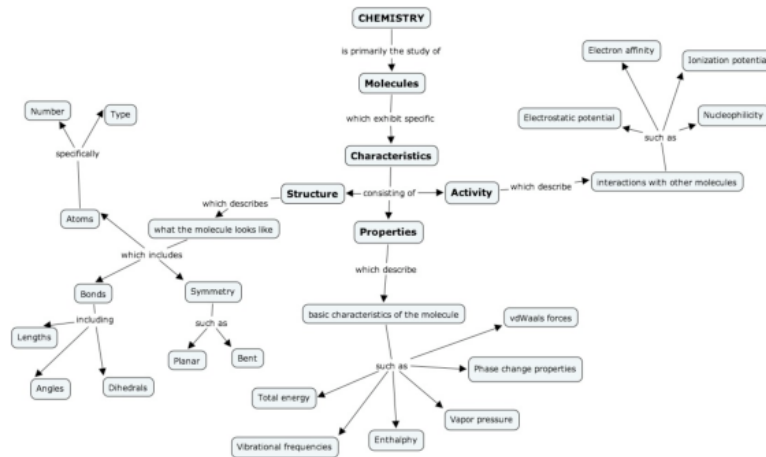


Peta konsep ilmu sosial pada halaman sumber.

Demikian pula, seseorang dapat menyusun peta yang serupa untuk kajian kimia, yang terutama merupakan kajian tentang molekul. Secara analog, seseorang dapat mengatakan bahwa ia “mengetahui” suatu molekul jika tiga karakteristik utama diketahui:

1. strukturnya, yaitu bentuk fisiknya
2. sifat-sifatnya, yaitu karakteristik yang fundamental
3. aktivitasnya, yaitu karakteristik yang bergantung pada interaksi dengan molekul lain

Meskipun kedua karakterisasi ilmu sosial dan kimia ini sangat disederhanakan, memikirkan molekul dalam istilah struktur-sifat-aktivitas mungkin merupakan pengorganisasi yang berguna.



Peta konsep kimia/molekul pada halaman sumber.

Dalam menggunakan teknik dan alat pemodelan molekul, pemodel dapat menghitung struktur, sifat, dan/atau aktivitas. Daftar di bawah ini memberikan daftar sebagian jenis perhitungan yang dapat dilakukan menggunakan server North Carolina High School Computational Chemistry:

- Energi titik tunggal (energi molekul)
- Perhitungan orbital molekul, termasuk penentuan orbital frontier
- Perhitungan frekuensi vibrasi
- Mekanisme reaksi dan studi penelusuran jalur reaksi
- Penentuan spektrum IR dan UV-Vis
- Struktur transisi dan diagram energi aktivasi
- Distribusi elektron dan muatan
- Permukaan energi potensial (PES)
- Perhitungan termodinamika

Metode:

Panduan ini menyajikan empat metode pemodelan molekul yang berbeda: satu metode yang menggunakan fisika klasik, yaitu mekanika, untuk mempelajari perilaku dan interaksi molekul, dan tiga bidang mekanika elektronik/kuantum:

1. Mekanika molekul: metode ini menggunakan mekanika klasik tradisional. Pada intinya, atom dianggap sebagai bola yang terhubung dengan atom lain oleh pegas. Berbagai sifat molekul dapat dihitung dengan mengukur gerakan atom dan perubahan energi pegas.
2. Mekanika kuantum *ab initio*: dalam metode *ab initio*, matematika Schrödinger digunakan untuk menghitung berbagai sifat kimia kuantum. Perhitungan utamanya adalah penentuan fungsi gelombang. Berdasarkan hasil perhitungan fungsi gelombang, sifat dan aktivitas kimia lainnya dapat ditentukan. Dalam metode ini, 100% penentuan akhir dilakukan secara matematis.
3. Metode kuantum semi-empiris: dalam metode semi-empiris, sebagian perhitungan berasal dari data eksperimental, dan sisanya berasal dari matematika. Keuntungan utama metode semi-empiris adalah lebih cepat dan mampu melakukan perhitungan pada molekul yang lebih besar.
4. Density Functional Theory (DFT): DFT adalah metode komputasi terbaru, dan semakin populer di kalangan kimiawan komputasi. Alih-alih menghitung sifat molekul berdasarkan penentuan fungsi gelombang, metode DFT menentukan sifat dari perhitungan kerapatan elektron. Metode ini menggunakan apa yang dikenal sebagai fungsional, yaitu fungsi dari suatu fungsi, untuk menentukan kerapatan elektron, dan selanjutnya sifat kuantum suatu molekul.

Semua metode ini memiliki kelebihan dan kekurangan, yang sebagian besar dibahas secara lebih rinci dalam Panduan ini. Demikian pula, semua metode ini memiliki pendukung dan pengkritik, dan penulis Panduan ini pun tidak berbeda!

Alat:

Tersedia beragam alat komputasi, baik komersial atau berbayar maupun sumber terbuka/domain publik. Selain program perangkat lunak dasar atau kode, terdapat pula berbagai alat pendukung, seperti antarmuka untuk kode, visualisator data, yaitu program yang membuat gambar dari data yang dihitung, dan program pendukung lain. Terdapat tiga kode kimia kuantum berstandar industri yang berjalan pada server North Carolina High School Computational Chemistry:

- GAMESS (General Atomic Molecular Electronic Structure System, berada dalam domain publik)
- Gaussian (paket komersial kelas tinggi)
- MOPAC (Molecular Orbital PACKAGE, juga berada dalam domain publik)

WebMO, antarmuka berbasis Web untuk ketiga paket ini, dengan sistem visualisasi data berbasis Java bawaan, mengelola ketiga kode tersebut.

Semua program komputer tentu harus berjalan pada komputer. Tiga paket perangkat lunak kimia dan antarmuka WebMO dipasang pada server khusus Dell 2U PowerEdge 2850 EM64T (Extended Memory 64-bit Technology) 2,8 GigaHertz (GHz), yang menjalankan dua central processing unit (CPU). Komputer ini didedikasikan untuk proyek North Carolina High School Computational Chemistry. Fakta bahwa komputer ini memiliki dua prosesor berarti hanya dua pekerjaan yang dapat berjalan pada saat yang sama. Pekerjaan

lain yang menunggu untuk dijalankan ditempatkan dalam antrian dan dijalankan secara bergiliran sesuai urutan pengajuannya. Komputer tersebut berlokasi di kantor Shodor Education Foundation, Inc., di pusat kota Durham, NC. Nama servernya adalah chemistry.shodor.org, dan mesin inilah yang diakses pengguna ketika masuk melalui halaman web North Carolina High School Computational Chemistry (<http://www.shodor.org/chemistry>).



Foto server/perangkat komputasi pada halaman sumber.

BAB 3: SUATU ANALOGI KOMPUTASI

Catatan Utama:

Ikhtisar Analogi:

Analogi pada dasarnya adalah perbandingan antara sesuatu yang telah dipahami dengan baik dan sesuatu yang kurang dipahami. Dalam pendidikan sains, penggunaan analogi sering berguna untuk membantu pembelajar mengembangkan kerangka dalam memahami topik baru. Dalam mendeskripsikan pemodelan molekul, analogi berguna. Dalam Panduan ini, proses melakukan perhitungan pemodelan molekul dibandingkan dengan proses memasak ayam. Dalam memasak ayam, seseorang perlu mengetahui jenis ayam yang dimiliki, seperti apa produk akhir proses memasak, alat memasak apa yang tersedia, resep apa yang diketahui atau tersedia, dan bahan apa yang dimiliki. Dalam “memasak” molekul, seseorang perlu mengetahui geometri molekul, tujuan perhitungan yang diinginkan, alat yang tersedia, metode yang diketahui atau tersedia, dan sumber daya apa yang dimiliki. Bab ini menjelaskan analogi tersebut secara lebih rinci.

Jenis Ayam/Geometri:

Bentuk awal ayam mentah biasanya sangat memengaruhi bagaimana ayam mungkin dimasak, dan hidangan ayam apa yang mungkin dihasilkan. Ayam utuh biasanya memerlukan resep atau metode memasak yang berbeda dibandingkan potongan ayam kemasan. Jika ayam beku, biasanya diasumsikan bahwa ayam harus dicairkan sebelum proses memasak dimulai. Secara analog, bentuk awal molekul harus diketahui sebelum perhitungan apa pun. Jumlah atom, jenis ikatan, panjang ikatan, serta sudut ikatan dan dihedral semuanya mendeskripsikan geometri molekul, titik awal setiap perhitungan molekuler. Seperti ayam beku yang harus dicairkan sebelum dimasak, molekul biasanya dioptimalkan sebelum perhitungan apa pun dilakukan.

Produk Akhir/Tujuan yang Diinginkan:

Sebagaimana juru masak memiliki gagasan tentang jenis produk akhir yang diinginkan, demikian pula pemodel molekul. Sementara seorang juru masak ayam mungkin memiliki pilihan seperti ayam panggang, ayam rebus, ayam barbeku, dan kaserol ayam, seorang pemodel perlu mengetahui apakah tujuan yang diinginkan adalah perhitungan energi molekul, penentuan frekuensi vibrasi, perhitungan termokimia, atau hasil akhir natural bond order. Sebagaimana terdapat banyak produk akhir bagi juru masak, demikian pula terdapat banyak jenis perhitungan bagi kimiawan.

Alat Memasak/Alat Komputasi:

Juru masak yang baik mengenal alat memasaknya. Yang paling penting bagi juru masak adalah sumber energi utama: oven, kompor, oven microwave, panggangan, api terbuka, dan sejenisnya. Ketersediaan alat memasak sering menentukan hidangan yang dapat disiapkan. Akses ke semua alat memasak memberi juru masak kemungkinan tak terbatas, dan kebalikannya juga benar. Secara analog, seorang pemodel molekul sering hanya sebaik perangkat lunak dan perangkat keras yang tersedia baginya. Sebagaimana koki profesional biasanya memiliki dapur yang lengkap, pemodel molekul profesional akan memiliki akses yang sangat baik

ke alat komputasi berkinerja tinggi. Keterbatasan akses terhadap alat-alat ini, baik dalam memasak maupun pemodelan, membatasi apa yang dapat dicapai.

Resep/Metode Komputasi:

Resep memberikan instruksi utama tentang cara menyiapkan hidangan ayam tertentu. Juru masak yang baik ditandai oleh pengetahuan tentang banyak resep, biasanya tanpa perlu merujuk pada buku resep. Mereka juga mampu berimprovisasi membuat resep baru dengan menggabungkan bagian-bagian berbeda dari berbagai resep. Demikian pula, pemodel molekul harus mengetahui berbagai metode komputasi, seperti metode ab initio, semi-empiris, density functional theory (DFT), dan mekanika molekul. Metode-metode ini membentuk fondasi sebagian besar program dan perhitungan pemodelan molekul, dan pemodel yang baik harus mengetahuinya agar dapat melakukan dan menafsirkan perhitungan molekuler. Pemodel yang baik mengetahui cara menggunakan metode-metode ini secara kombinatif untuk mencapai hasil terbaik.

Bahan/Sumber Daya:

Bagian terakhir dari analogi berkaitan dengan bahan. Untuk menyiapkan beragam hidangan ayam, juru masak memerlukan dapur yang lengkap, dengan berbagai rempah, bumbu, saus, dan bahan lain selain ayam. Akan tetapi, ketersediaan saja tidak cukup. Juru masak yang baik juga mengetahui kombinasi bahan apa yang paling baik untuk hasil yang diinginkan, mengetahui cara memodifikasi bahan jika diperlukan, dan secara umum mampu memilih bahan secara cerdas. Dalam skenario pemodelan molekul, pemodel yang baik memahami bahan-bahannya. Terutama, bahan tersebut adalah himpunan basis, matematika dasar yang mendeskripsikan elektron dalam atom dan molekul. Pilihan himpunan basis memiliki dampak penting terhadap jenis dan kualitas perhitungan molekuler, dan kimiawan yang baik mampu memilih “bahan-bahannya”—himpunan basis—secara cerdas. Sebagaimana pilihan bahan memasak tertentu sebagian merupakan sains dan sebagian seni, demikian pula pilihan himpunan basis.

Ikhtisar Analogi:

Tabel di bawah ini menunjukkan lima pertanyaan sentral yang sama-sama berlaku bagi juru masak dan pemodel:

PERTIMBANGAN	AYAM	MOLEKUL
BENTUK AWAL: Seperti apa benda itu?	Bagaimana bentuk ayam? Paha, dada, sayap, potongan?	Bagaimana geometri molekul? Atom, ikatan, sudut, dan panjang?
PRODUK AKHIR: Apa yang saya inginkan pada akhir proses?	Bagaimana saya ingin ayam dimasak? Digoreng, dipanggang, BBQ, stir-fry, dan sebagainya.	Sifat apa yang ingin saya ketahui? Energi, vibrasi, termodinamika, keadaan transisi.
ALAT YANG TERSEDIA: Alat apa yang saya miliki untuk bekerja?	Perangkat memasak apa? Microwave, kompor, oven, panggang, api terbuka?	Perangkat lunak komputasi apa yang saya miliki? Gaussian, GAMESS, MOPAC, lainnya.

INSTRUKSI: Metode apa yang saya miliki atau ketahui?	Resep apa yang saya ketahui atau miliki?	Metode apa yang saya ketahui atau miliki? Ab initio, semi-empiris, MM, DFT, dan sebagainya.
SUMBER DAYA: Sumber daya apa yang saya miliki?	Bahan apa yang saya miliki? Saus, rempah, dan sebagainya.	Jenis himpunan basis apa yang saya ketahui dan miliki? Minimal, split-valence, polarized, diffuse, dan sebagainya.

Masing-masing pertanyaan ini dan jawabannya merupakan komponen kritis dari kedua proses tersebut. Ukuran kompetensi masing-masing orang—juru masak dan kimiawan—sangat terletak pada keluasan dan kedalaman pemahaman mereka terhadap pertanyaan-pertanyaan kritis ini, akses mereka terhadap alat tertentu, dan kemampuan mereka menggunakan alat serta sumber daya pendukung yang sesuai. Tabel ini, dan memang analogi ini, menyederhanakan kompleksitas menjadi juru masak yang baik atau kimiawan komputasi yang baik, tetapi juga menyediakan kerangka dasar untuk memulai studi dalam pemodelan molekul atau sekolah memasak. Pemahaman terhadap kerangka ini diharapkan memberi pemodel molekul pemula cara untuk mengorganisasi pengetahuannya yang semakin berkembang tentang bidang kajian penting ini.

Jenis Ayam/Geometri:

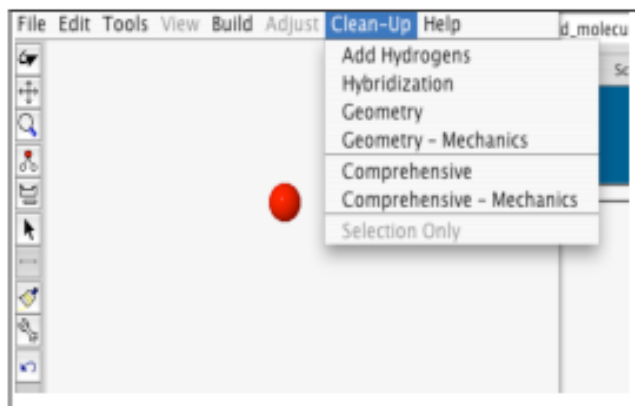
Pertanyaan pertama adalah: seperti apa benda itu? Kita semua tahu seperti apa ayam, baik berasal dari peternakan maupun dari pasar swalayan. Dari mana pun asalnya, kebanyakan orang tahu bahwa terdapat pilihan memasak yang berbeda tergantung pada “geometri” ayam mentah awal. Dalam pemodelan molekul, titik awalnya adalah molekul itu sendiri. Kita perlu menentukan geometri molekul dasar. Hal ini biasanya mencakup:

1. Jumlah dan jenis atom
2. Jumlah dan jenis ikatan, yaitu tunggal, rangkap dua, rangkap tiga, dan seterusnya
3. Panjang ikatan yang relevan, biasanya dalam satuan Angstrom (10^{-10} meter)
4. Sudut ikatan yang relevan, biasanya dalam derajat
5. Sudut dihedral yang relevan, yaitu sudut antara empat atom, yang menandakan bentuk tiga dimensi molekul

Kabar baiknya adalah bahwa sebagian besar paket perangkat lunak modern dilengkapi dengan editor molekul. Pengguna cukup memilih atom dalam molekul, menghubungkannya dengan menggambar garis dari satu atom ke atom lain, atau dua garis dalam kasus ikatan rangkap dua, dan sering kali meminta perangkat lunak untuk “membersihkan” molekul. Membersihkan molekul biasanya menambahkan hidrogen yang diperlukan; menentukan perkiraan panjang ikatan, sudut ikatan, dan dihedral; serta memberikan geometri molekul yang wajar. Setelah diperiksa, molekul tampak sebagaimana mestinya. Sebagai contoh, dalam membangun air, pengguna cukup memasukkan atom oksigen. Setelah melakukan “pembersihan”, dua hidrogen ditambahkan, molekul tampak seperti molekul bengkok standar, panjang ikatan C-H sekitar 1

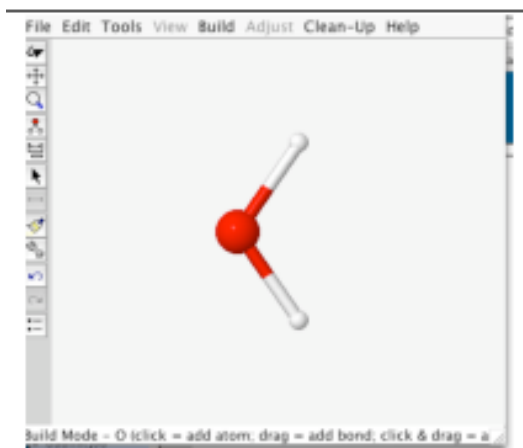
angstrom (disingkat Å), dan sudut ikatan H-O-H sekitar 109° . Angka-angka tersebut tidak sepenuhnya tepat, tetapi cukup mendekati.

Geometri awal untuk molekul formaldehida (CH_2O) ditunjukkan pada diagram. Dapat dilihat bahwa terdapat ikatan rangkap dua antara karbon dan oksigen, serta ikatan tunggal antara karbon dan hidrogen. Panjang ikatan dan sudut ikatan untuk molekul ini dapat diukur dengan mudah.



Geometri awal formaldehida pada halaman sumber.

Secara historis, geometri awal dibuat dengan tangan menggunakan apa yang dikenal sebagai z-matrix. Meskipun geometri awal dewasa ini jarang dibangun dengan z-matrix, mengetahui cara menyusun z-matrix sederhana merupakan keterampilan yang berguna. Contoh ditunjukkan pada gambar. Gambar tersebut menunjukkan molekul asetaldehida. Atom-atom diberi nomor untuk kemudahan, dimulai dari karbon pertama. Dapat dilihat ikatan tunggal dan ikatan rangkap dua. Jika molekul ini dibangun menggunakan editor molekul, yang lagi-lagi standar pada hampir semua paket perangkat lunak, lalu dibersihkan, bentuk tiga dimensinya akan tampak jelas.

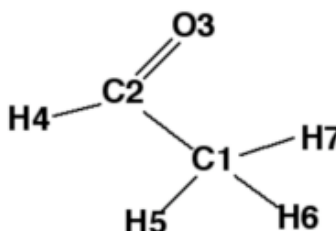


Model asetaldehida bernomor pada halaman sumber.

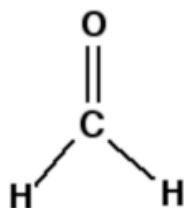
Z-matrix untuk molekul ini ditunjukkan di sini. Matriks dimulai dengan atom karbon pertama (C1). Baris berikutnya menunjukkan atom karbon yang berikatan (C2). Angka 1 setelah C2 menyatakan bahwa karbon 2 berikatan dengan atom 1, dalam kasus ini C1. Nilai 1,540 menyatakan bahwa panjang ikatan antara kedua atom tersebut adalah 1,540 Å. Baris berikutnya menyatakan bahwa oksigen (O3) terikat pada karbon 2, dengan panjang ikatan 1,275 Å. Selanjutnya dinyatakan bahwa sudut ikatan antara O3-C1-C2 adalah 120,000 derajat. Perhatikan bahwa tidak ada rujukan di sini pada fakta bahwa ini adalah ikatan rangkap dua! Panjang ikatan sangat menunjukkan ikatan rangkap dua, bukan ikatan tunggal. Baris berikutnya mendeskripsikan hidrogen (H4). Hidrogen ini terhubung ke karbon 2 dengan panjang ikatan 1,090 Å, membentuk sudut H4-C2-C1 sebesar 120 derajat, dan membentuk sudut dihedral 180,0 derajat, yaitu terletak datar pada bidang, antara atom H4-C2-C1-O3. Tiga baris terakhir mendeskripsikan atom hidrogen yang tersisa beserta panjang ikatan, sudut ikatan, dan dihedral ikatannya.

Order	Atom	Na	Length	Opt	Nb	Angle	Opt	Nc	DihedralOpt
1	C1								
2	C2	1	1.540	O					
3	O3	2	1.275	O	1	120.000	O		
4	H4	2	1.090	O	1	120.000	O	3	180.000
5	H5	1	1.090	O	2	109.471	O	3	180.000
6	H6	1	1.090	O	2	109.471	O	3	-60.000
7	H7	1	1.090	O	2	109.471	O	3	60.000

Tampilan z-matrix dari halaman sumber.



Ilustrasi editor molekul pada halaman sumber.



Ilustrasi struktur kecil pada halaman sumber.

Jenis kode ini merepresentasikan geometri awal untuk suatu molekul. Sekali lagi, z-matrix sering terasa asing bagi pemodel molekul pemula, mengingat maraknya editor molekul berbasis grafis. Namun secara pedagogis, masih ada nilai dalam meminta siswa menyusun beberapa z-matrix dengan tangan, dan beberapa paket perangkat lunak masih memberi pengguna pilihan untuk menggunakan metode ini, baik sebagai metode masukan opsional maupun sebagai cara memodifikasi geometri secara manual setelah pekerjaan editor molekul selesai.

Produk Akhir/Tujuan yang Diinginkan:

Tidak lazim bagi juru masak untuk tidak mengetahui produk akhir dari proses memasak, apakah kaserol ayam, ayam goreng, atau hidangan lain berbasis ayam. Demikian pula, pemodel molekul biasanya mengetahui apa yang ia inginkan sebagai tujuan. Beberapa contoh tujuan yang diinginkan adalah sebagai berikut:

- Penentuan struktur elektronik
- Perhitungan frekuensi vibrasi
- Struktur transisi
- Distribusi elektron dan muatan
- Permukaan energi potensial (PES)
- Konstanta laju untuk reaksi kimia (kinetika)
- Perhitungan termodinamika

Dalam sebagian besar paket perangkat lunak pemodelan molekul, antarmuka perangkat lunak menyediakan menu tarik-turun yang memungkinkan pengguna memilih jenis perhitungan yang diinginkan. Paket perangkat lunak yang berbeda menyediakan pilihan berbeda. Sebagian besar, jika tidak semua, menyediakan pilihan “rancang sendiri”, yang memungkinkan praktisi berpengalaman melampaui pilihan yang disediakan sebagai opsi standar dalam antarmuka pengguna. Jelas, pengalaman signifikan dengan opsi dasar biasanya merupakan prasyarat untuk mampu merancang perhitungan secara kustom. Hanya koki paling berpengalaman yang dapat menciptakan hidangan baru yang elegan!

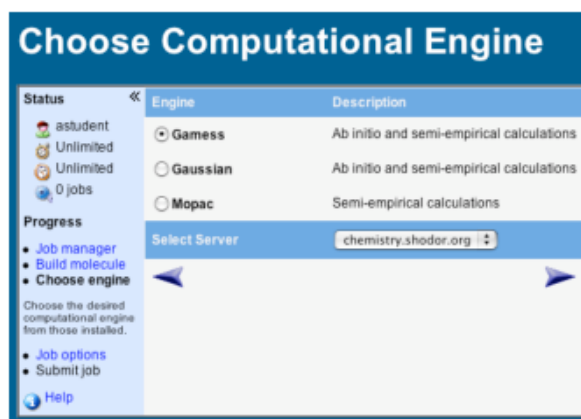
Dalam bab-bab berikutnya, dan dalam praktikum yang disertakan dalam Panduan ini, berbagai jenis perhitungan ini akan dideskripsikan dan didemonstrasikan dalam satu atau lebih aktivitas laboratorium. Banyak, jika tidak semua, perhitungan ini memberikan peluang belajar yang penting bagi siswa kimia pemula. Alat perangkat lunak komputasi yang terdapat pada server North Carolina High School Computational Chemistry adalah alat yang sama seperti yang ditemukan di banyak laboratorium penelitian di seluruh dunia.

Alat Memasak/Alat Komputasi:

Memasak ayam memerlukan sumber energi. Pilihan bagi juru masak mencakup oven, kompor, oven microwave, panggangan luar ruangan, bahkan api terbuka. Meskipun pada dasarnya sama, masing-masing memiliki kegunaan, nuansa, kelebihan, dan kekurangan khusus. Demikian pula, dalam pemodelan molekul, terdapat sejumlah program dan paket perangkat lunak komputer, semuanya berjalan pada berbagai jenis

sistem perangkat keras komputer. Alat komputasi ini dapat disebut mesin, karena alat inilah yang membuat perhitungan berjalan.

Ada banyak mesin pemodelan molekul. Sebagaimana kebanyakan juru masak memiliki perangkat memasak favorit, demikian pula kebanyakan kimiawan. Gambar menunjukkan contoh dari server North Carolina Computational Chemistry tentang pilihan yang tersedia untuk mesin komputasi. Rincian lebih lanjut tentang hal ini ada dalam bab-bab berikutnya. Cukuplah dikatakan bahwa ketiganya mewakili paket yang paling banyak digunakan dan paling kuat dalam bidang kimia komputasi saat ini. Mereka merupakan alat standar industri. Pilihan mesin bergantung pada apa yang ingin dilakukan, bagaimana pengguna ingin melakukannya, dan seberapa cepat pengguna menginginkan jawaban. Sebagai contoh, MOPAC agak analog dengan oven microwave. Perhitungan dilakukan relatif cepat dibandingkan alat lain, tetapi dengan sebagian akurasi yang lebih rendah dan informasi yang lebih sedikit.



Pilihan mesin komputasi pada halaman sumber.

Resep/Metode Komputasi:

Analogi Komputasi

Semua juru masak yang baik mengetahui berbagai resep untuk memasak ayam. Koki ahli ditandai oleh pemahaman mereka terhadap resep dasar dan kemampuan mereka mengadaptasi resep. Dalam pemodelan molekul, juga terdapat “resep”, yang dikenal sebagai teori. Sayangnya bagi pemodel molekul pemula, nama-nama metode ini terdengar sangat esoterik, tetapi semua itu tidak lebih dari resep yang harus dipelajari dan, harapannya, diinternalisasi. Gambar menunjukkan contoh jendela yang memuat beberapa pilihan. Perhatikan pula bahwa GAMESS adalah “sumber panas” yang dipilih koki tertentu ini untuk memasak ayamnya! Perhitungan ini meminta frekuensi vibrasi, yang ditunjukkan sebagai pilihan perhitungan. Di bawah entri tersebut, terlihat label “Theory”. Opsi yang dipilih di sana adalah RHF, yang merupakan singkatan dari Restricted Hartree-Fock. Hartree dan Fock adalah dua fisikawan yang mengembangkan salah satu metode utama untuk menghitung sifat molekul. Metode mereka, yang akan dijelaskan lebih rinci kemudian, masih merupakan “resep” populer dalam kimia komputasi modern. Hartree ditampilkan di kiri, dan Fock di kanan. Hartree adalah fisikawan Inggris, sedangkan Fock adalah fisikawan dari Rusia. Mereka mengembangkan

metode komputasi mereka secara independen, dan metode itu dinamai untuk menghormati keduanya. Hartree juga dihormati dengan dijadikannya namanya sebagai satuan energi, seperti akan kita lihat nanti.



Jendela Configure GAMESS Job Options pada halaman sumber.



Foto Hartree pada halaman sumber.



Foto Fock pada halaman sumber.

Bahan/Himpunan Basis:

Semua juru masak yang baik memerlukan bahan selain ayam mentah. Jika satu-satunya bahan di dapur adalah pengocok garam, bahkan koki paling ahli pun akan sangat terbatas dalam hidangan ayam yang dapat ia siapkan. Sebagian besar juru masak, terutama di dapur yang lebih baik dan lebih lengkap, memiliki banyak bahan yang tersedia. Mereka tidak hanya memiliki bahan-bahan ini; mereka juga memiliki keahlian dalam memilih bahan yang tepat, mengombinasikan bahan, serta mengadaptasi dan menyesuaikan bahan untuk menghasilkan hasil tertentu. Demikian pula, kimiawan komputasi memiliki bahan, yang pemilihannya bergantung pada pengetahuan dan keterampilan pengguna. Bahan-bahan ini disebut himpunan basis, dan merepresentasikan deskripsi matematis awal tentang di mana kita mungkin menemukan elektron dalam atom atau molekul. Seperti metode komputasi, himpunan basis ini memiliki nama yang sangat esoterik, tetapi begitu sistem notasinya dipahami, nama-nama itu tidak terlalu menakutkan. Selain itu, sebagian besar jika tidak semua himpunan basis dapat dikategorikan sebagai jenis tertentu, yang menyediakan cara lain untuk memahami dan mendeskripsikan bahan-bahan ini. Himpunan basis dapat dikategorikan sebagai berikut, dalam daftar yang tidak lengkap:

- Himpunan basis minimal
- Himpunan basis split-valence
- Himpunan basis valensi ganda/tiga/empat
- Himpunan basis terpolarisasi
- Himpunan basis difus

Jenis-jenis ini akan dijelaskan secara lebih rinci dalam bab-bab berikutnya, dan beberapa praktikum menyediakan penyelidikan terhadap berbagai jenis himpunan basis. Pada gambar di atas yang berjudul *Configure GAMESS Job Options*, terlihat bahwa himpunan basis Minimal STO-3G telah dipilih untuk perhitungan. Pilihan ini membuat perhitungan dilakukan cukup cepat, dan “ayam” akan menjadi cukup hambar, karena himpunan basis STO-3G adalah padanan komputasional dari hanya memiliki pengocok garam dan merica di dapur!

Seperti kebanyakan bidang, termasuk memasak dan pemodelan molekul, praktisi memiliki jargon dan sistem notasi mereka sendiri. Koki memiliki jargon seperti “sauté”, dan notasi seperti “tsp”. Pemodel molekul suka berbicara tentang model chemistries, yang merujuk pada metode yang digunakan untuk melakukan perhitungan dan himpunan basis yang dipilih untuk mendukung perhitungan tersebut. Sebagai contoh, pada jendela opsi GAMESS di atas, pemodel telah memilih metode Restricted Hartree-Fock dengan menggunakan himpunan basis STO-3G. Tidak ada kimiawan komputasi yang menghargai dirinya sendiri akan memilih metode itu untuk tujuan penelitian yang signifikan, tetapi untuk tujuan pendidikan, atau bagi peneliti yang memerlukan perhitungan cepat sebagai “pandangan pertama”, pilihan itu memadai. Istilah “restricted” tidak berarti terbatas; istilah itu berarti bahwa molekul mengandung semua elektron berpasangan, tanpa elektron

tak berpasangan dalam sistem. Pembahasan yang lebih rinci tentang Hartree-Fock dan metode lain disajikan dalam Panduan ini.

Ingat juga bahwa, sebagaimana seorang koki perlu mencairkan ayam beku sebelum dimasak, demikian pula pemodel molekul perlu memastikan bahwa molekul awal berada dalam bentuk geometrisnya yang paling akurat. Ini berarti panjang ikatan, sudut, dan dihedral, jika ada, semuanya “benar”. Panduan ini akan mengeksplorasi apa arti “benar” dalam bab-bab berikutnya. Proses ini dikenal sebagai optimasi geometri. Proses ini dilakukan sebelum perhitungan utama dimulai. Memang, terdapat pustaka daring tempat molekul yang sudah dibangun dan dioptimasi dapat diunduh, sehingga menghemat waktu dan energi komputasi yang diperlukan untuk melakukannya. Sebagian besar paket perangkat lunak memuat sejumlah pustaka molekul yang telah dibangun dan dioptimasi, yang dalam banyak kasus juga mencakup bagian-bagian molekul yang dapat digunakan seperti balok Lego.

Bagaimanapun, dalam mendeskripsikan kimia model, pemodel molekul menggunakan suatu sistem notasi. Formatnya adalah sebagai berikut:

Teori yang digunakan untuk perhitungan/Himpunan basis perhitungan//Teori optimasi/himpunan basis optimasi

Sebagai contoh, sebuah molekul formaldehida dibangun menggunakan editor molekul. Molekul tersebut dioptimasi menggunakan metode Hartree-Fock (1), dengan himpunan basis 3-21G (2). Perhitungan frekuensi vibrasi kemudian dilakukan menggunakan metode Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) (3), dengan himpunan basis 6-31G(p) (4). Belum ada bagian dari keterangan itu yang seharusnya terasa masuk akal saat ini! Namun, ketika berkomunikasi dengan pemodel molekul lain, peneliti akan menggunakan notasi ini, yang diberi label sesuai sistem penomoran di atas:

(3) (4) (1) (2)

B3LYP/6-31G(p)//HF/3-21G

Dalam waktu singkat, sistem notasi ini, serta makna di balik istilah-istilah yang terdengar asing tersebut, akan menjadi senyaman istilah baste, teaspoon, dan broil bagi seorang koki!

BAB 4: HIMPUNAN BASIS

Catatan Utama:

Definisi Himpunan Basis:

Himpunan basis adalah serangkaian angka yang digunakan oleh perangkat lunak kimia komputasi untuk memulai proses pendeskripsian letak elektron dalam kedekatannya dengan inti dan dengan sesama elektron. Secara khusus, himpunan basis mendeskripsikan letak elektron di dalam orbital atom. Terdapat beragam himpunan basis, dan pemilihan himpunan basis yang tepat untuk suatu perhitungan merupakan keputusan penting yang perlu dibuat oleh kimiawan komputasi. Himpunan basis biasanya sudah tertanam di dalam perangkat lunak kimia komputasi modern, atau seorang kimiawan dapat menggunakan sumber daya seperti “Gaussian Basis Set Order Form” untuk menemukan himpunan basis yang diinginkan agar dapat dimasukkan ke dalam suatu perhitungan.

Himpunan Basis Minimal:

Sesuai namanya, himpunan basis minimal dirancang untuk mempercepat perhitungan, dan jarang digunakan untuk tujuan penelitian. Himpunan ini terutama digunakan untuk memperoleh “pandangan awal” terhadap satu atau lebih sifat molekul. Meskipun himpunan basis minimal menghasilkan keluaran kuantitatif, kimiawan komputasi yang berpengalaman menggunakannya terutama untuk tujuan kualitatif. Contoh himpunan basis minimal adalah STO-3G dan STO-6G. Himpunan basis minimal memandang semua elektron memiliki kepentingan yang sama.

Himpunan Basis Valensi Terbelah:

Himpunan basis valensi terbelah merupakan langkah berikutnya dari segi kegunaan dan kepentingan. Himpunan basis valensi terbelah mempertimbangkan bahwa elektron valensi, yaitu elektron pada orbital terluar, adalah elektron yang terlibat dalam ikatan dan reaksi kimia, berbeda dengan elektron inti yang biasanya tidak terlibat dalam reaksi. Himpunan basis valensi terbelah melakukan pendekatan cepat dan kasar terhadap perilaku elektron inti, kemudian melakukan perhitungan yang lebih menyeluruh dan cermat terhadap elektron valensi. Contoh himpunan basis valensi terbelah adalah 3-21G dan 6-31G.

Himpunan Basis Terpolarisasi:

Kita biasanya mendeskripsikan lokasi elektron melalui konfigurasi elektronnya. Sebagai contoh, untuk karbon kita mendeskripsikan konfigurasinya sebagai $1s^2 2s^2 2p^2$. Notasi ini mencakup keenam elektron karbon. Namun, sebagian elektron tersebut sesekali dapat “menyimpang” ke orbital “d”, dan polarisasi memperhitungkan hal itu. Dengan demikian, polarisasi memberikan deskripsi yang lebih akurat tentang di mana elektron berada dan ke mana elektron dapat bergerak. Himpunan basis terpolarisasi ditunjukkan oleh tanda “*” pada beberapa tempat, atau oleh nama orbital pada tempat lain. Sebagai contoh, kita dapat memiliki himpunan basis 3-21G* atau himpunan basis 3-21G(d). Keduanya merujuk pada himpunan basis yang sama.

Kimiawan akan mendeskripsikan contoh khusus ini sebagai himpunan basis valensi terbelah yang terpolarisasi.

Himpunan Basis Difus:

Elektron biasanya ditemukan dekat dengan inti atom. Kita tertarik untuk menentukan probabilitas letak elektron, dan probabilitas itu paling tinggi di dekat inti. Oleh karena itu, ketika jarak dari inti menjadi semakin besar, yaitu jari-jari atom semakin besar, probabilitas menemukan elektron menjadi lebih kecil. Pada jarak yang lebih besar dari inti, kita dapat menghentikan perhitungan, karena biasanya kita tidak akan menemukan elektron di sana. Namun, untuk beberapa sistem, khususnya anion dan atom pada keadaan tereksitasi, kita menggunakan himpunan basis difus untuk memperluas jarak dari inti ketika mencari elektron. Himpunan basis ini ditandai dengan simbol “+”, seperti 3-21+G. Himpunan basis seperti 6-312+G(d) merupakan himpunan basis valensi terbelah difus yang terpolarisasi.

Definisi Himpunan Basis:

Himpunan basis merepresentasikan serangkaian angka awal yang membantu perangkat lunak kimia komputasi memulai proses perhitungan fungsi gelombang. Fungsi gelombang adalah deskripsi matematis tentang letak sebuah elektron atau sekelompok elektron relatif terhadap inti dan terhadap satu sama lain. Fungsi gelombang paling banter merupakan suatu pendekatan matematis, tetapi penentuan fungsi gelombang berkorelasi baik dengan perhitungan banyak sifat atomik dan molekular. Kuadrat fungsi gelombang, yang dihitung pada semua tempat yang kemungkinan ditempati elektron, memberi kita probabilitas untuk menemukan elektron atau elektron-elektron tersebut. Pengetahuan tentang probabilitas itu dapat langsung diterjemahkan menjadi sifat-sifat seperti energi molekul dan karakteristik lainnya.

Contoh sederhana tentang himpunan basis bermanfaat pada titik ini. Bayangkan suatu sistem yang sangat sederhana, seperti hidrogen dengan satu elektronnya. Mari kita sederhanakan lagi sistem itu dengan menyatakan bahwa elektron hanya dapat bergerak dalam satu arah, yaitu x, dari inti. Di mana kita memperkirakan elektron itu ditemukan? Kita memperkirakan elektron itu akan berada dekat dengan inti, mengingat perbedaan muatan antara inti yang positif dan elektron yang negatif. Kita dapat membayangkan bahwa peluang menemukan elektron menurun ketika kita bergerak menjauhi inti.

Bagaimana himpunan basis membantu kita menghitung hal itu? Karena kita memiliki sistem yang sangat sederhana, himpunan basis kita terdiri atas satu angka tunggal. Misalkan angka itu adalah 1,24. Kita memperoleh angka ini dari literatur yang telah dipublikasikan:

Atom	Zeta value for 1s orbital	Zeta value for 2s and 2p orbitals
H	1.24	
He	1.69	
Li	2.69	0.80
Be	3.68	1.15
B	4.68	1.50
C	5.67	1.72
N	6.67	1.95
O	7.66	2.25
F	8.56	2.55
Ne	9.64	2.88

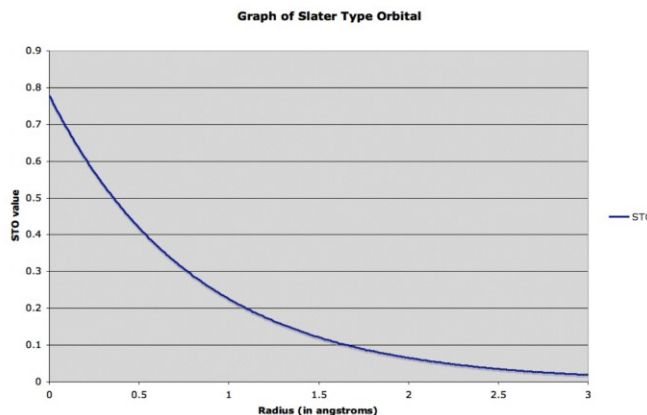
Tabel nilai zeta untuk orbital 1s serta orbital 2s dan 2p pada beberapa atom

Inilah angka yang kita gunakan untuk memulai penentuan fungsi gelombang, yaitu representasi matematis lokasi elektron relatif terhadap inti. Apa yang kita lakukan dengan angka himpunan basis ini? Kita menggunakannya dalam rumus yang merepresentasikan fungsi gelombang. Terdapat dua “ragam” rumus ini: satu dibuat oleh fisikawan Amerika J. C. Slater dan dikenal sebagai “Slater Type Orbital” atau “STO”; satu lagi berasal dari jenis matematika yang dikenal sebagai distribusi Gaussian, atau Gaussian Type Orbital (GTO). Anda mungkin mengenal kurva Gaussian sebagai “kurva lonceng” atau “distribusi normal”.

Mari kita periksa orbital STO terlebih dahulu. Rumusnya ditampilkan di bawah ini. Simbol berlekuk dalam persamaan tersebut adalah simbol Yunani “zeta”. Anda semestinya mengenali simbol pi, atau 3,14. Huruf “e” menyatakan fungsi matematis yang dikenal sebagai eksponensial, dan r merepresentasikan jari-jari dalam satuan angstrom, atau 10^{-10} meter. Inilah Slater Type Orbital. Nilai zeta adalah himpunan basis, dan dalam kasus ini angkanya adalah 1,24.

$$STO = (\zeta^3/\pi)^{0,5} e^{-\zeta r}$$

Jika kita memasukkan angka himpunan basis ke dalam rumus, kemudian menghitung rumus itu pada suatu rentang jarak, misalnya dari 0 angstrom hingga 3 angstrom, kita memperoleh grafik yang tampak seperti berikut:



Grafik Slater Type Orbital pada halaman sumber.

Yang perlu Anda amati di sini adalah bahwa fungsi gelombang, atau nilai perhitungan STO, menurun ketika elektron bergerak semakin jauh dari inti. Semoga inilah yang Anda harapkan terjadi!

Anda juga dapat melihat sifat eksponensial kurva ketika kurva tersebut melandai ke arah kanan, yang merepresentasikan jarak elektron yang lebih panjang dari inti.

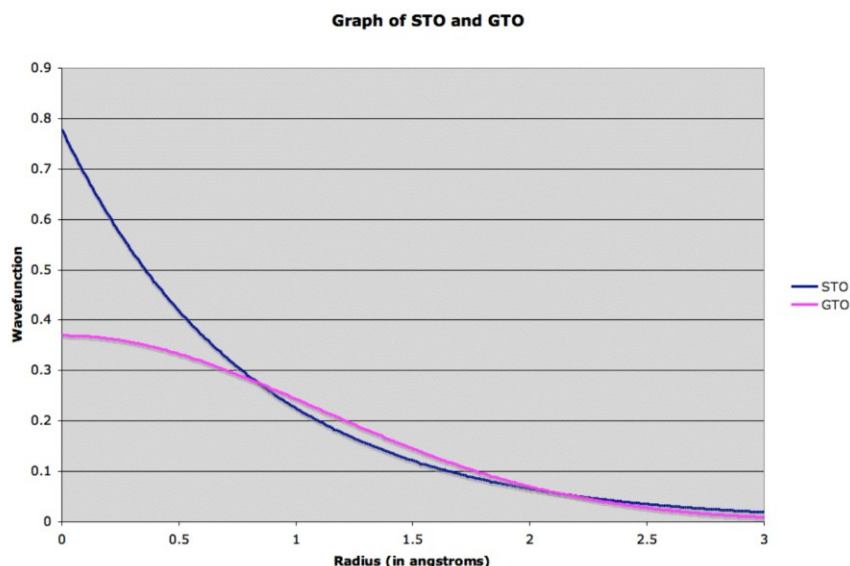
Himpunan Basis Minimal:

Contoh di atas merepresentasikan sistem yang sangat sederhana, dan kehidupan menjadi sangat rumit secara matematis ketika Anda berada dalam sistem tiga dimensi (x-y-z) dengan lebih dari satu elektron. Ternyata, menghitung fungsi gelombang menggunakan Slater Type Orbital menjadi luar biasa rumit untuk apa pun yang lebih dari sistem sangat sederhana yang dijelaskan di atas. Dalam dunia dengan sumber daya komputasi tanpa batas, hal ini bukan masalah, tetapi kita tidak hidup di dunia semacam itu! Oleh karena itu, kita memerlukan suatu cara untuk mengaproksimasi Slater Type Orbital bagi sistem yang lebih besar.

Di sinilah Gaussian Type Orbital (GTO) berperan. GTO adalah rumus matematis yang berbeda, tetapi serupa. Bentuknya ditunjukkan di sini:

$$\text{GTO} = (2\alpha/\pi)^{0,75} e^{-\alpha r^2}$$

Perhatikan bahwa bentuknya sangat mirip. Anda semestinya mengenali pi, fungsi eksponensial (e), dan jari-jari r. Kita memiliki konstanta baru, yang dikenal sebagai alfa, yang menggantikan nilai zeta pada STO. Untuk sistem yang sangat sederhana, satu elektron dalam satu dimensi, nilai himpunan basis alfa adalah 0,4166. Ketika nilai konstanta ini dimasukkan secara tepat dan rumus diplot pada jari-jari 0 hingga 3 angstrom, kita memperoleh grafik di bawah ini. Fungsi ini diplot di atas STO untuk perbandingan:



Perbandingan grafik STO dan satu GTO pada halaman sumber.

Yang perlu Anda amati adalah bahwa kedua plot ini sangat berbeda, khususnya antara 0 hingga sekitar 1 angstrom. Ketidaksiesuaian ini mengganggu, karena kita benar-benar memerlukan prediksi yang lebih baik tentang letak elektron, khususnya di sekitar inti. Dengan mengasumsikan bahwa perhitungan STO adalah benar, pendekatan GTO gagal dengan sangat buruk, setidaknya sampai kita mencapai jari-jari satu angstrom.

Jelas kita memerlukan perbaikan terhadap masalah ini. Salah satu strategi adalah menghitung beberapa fungsi GTO dan menjumlahkannya, dengan masing-masing menyumbang sebagian pendekatan. Kita dapat mencoba ini dengan tiga fungsi Gaussian, menghitung masing-masing, menentukan kontribusinya terhadap solusi keseluruhan, kemudian menjumlahkannya. Karena kini kita memiliki tiga fungsi, kita memerlukan tiga nilai alfa yang berbeda. Karena setiap fungsi menyumbang sebagian jawaban akhir, kita juga memerlukan suatu nilai yang dikenal sebagai “koefisien kontraksi”. Nilai ini akan digunakan dalam pendekatan akhir. Kita akan menunjukkan bagaimana koefisien kontraksi masuk ke dalam perhitungan akhir sedikit kemudian.

Dari mana kita memperoleh angka-angka himpunan basis untuk persoalan yang lebih besar ini? Kita dapat menggunakan “Gaussian Basis Set Order Form” daring (<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>), suatu sumber daya dari Pacific Northwest Laboratories. (CATATAN: terdapat kegiatan laboratorium yang menunjukkan cara menggunakan formulir ini dan cara melakukan perhitungan yang dijelaskan di bawah ini menggunakan spreadsheet). Dengan menggunakan sumber daya ini, kita memperoleh deret enam angka berikut:

- 3.42525091
- 0.154328970
- 0.623913730
- 0.535328140
- 0.168855400
- 0.444634540

Beginilah himpunan basis muncul pada halaman Gaussian Basis Form Order. Kolom pertama angka merepresentasikan nilai alfa untuk masing-masing dari tiga perhitungan Gaussian. Kolom kedua yang terdiri atas tiga angka merepresentasikan koefisien kontraksi untuk masing-masing dari tiga perhitungan.

Tabel di bawah ini membantu Anda memahami setiap angka:

	Nilai alfa (α)	Koefisien kontraksi
Angka untuk GTO pertama	3.42424091	0.154328970
Angka untuk GTO kedua	0.623913730	0.535328140
Angka untuk GTO ketiga	0.168855400	0.444634540

Salah satu cara menuliskannya adalah sebagai berikut:

$$\phi_{1s} = 0.15432897(r,3.42525091) + 0.53532814(r,0.62391373) + 0.44463454(r,0.1688554)$$

Persamaan ini menghitung fungsi gelombang, yang direpresentasikan oleh simbol Yunani psi, untuk elektron 1s. Masing-masing dari tiga GTO dikalikan dengan koefisien kontraksinya. Sebagai contoh, perhitungan untuk GTO pertama adalah sebagai berikut:

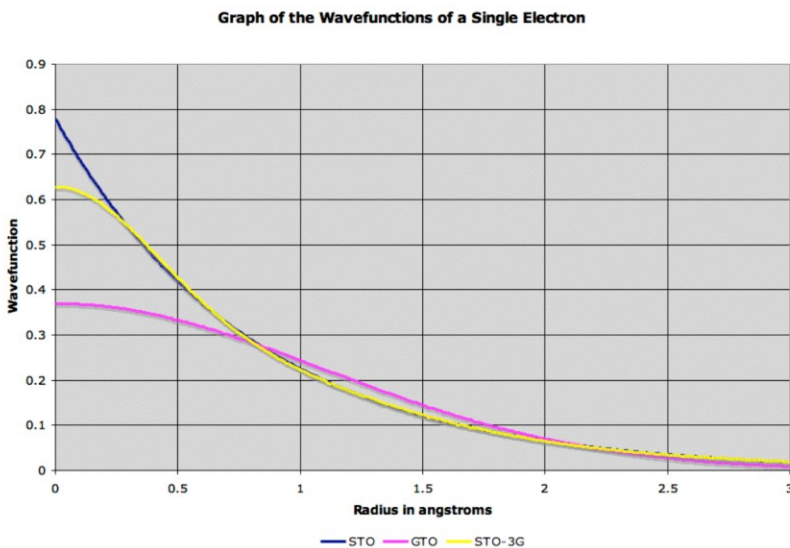
$$GTO1 = (2 \times 3.42525091/\pi)^{0,75} e^{(-3.42525091 \times r^2)}$$

Jadi prosedurnya adalah sebagai berikut:

1. Hitung GTO1, GTO2, dan GTO3 menggunakan tiga nilai alfa.
2. Kalikan setiap perhitungan GTO dengan koefisien kontraksinya.
3. Jumlahkan ketiga hasil perkalian tersebut. Persamaan akhir ditampilkan di bawah ini:

$$\phi_{1s,STO-3G} = (0.15432897 \times GTO1) + (0.53532814 \times GTO2) + (0.44463454 \times GTO3)$$

Himpunan basis ini dikenal sebagai himpunan basis “STO-3G”. Hal ini karena himpunan tersebut mengaproksimasi Slater Type Orbital (STO) dengan menggabungkan tiga fungsi Gaussian. Jika kita memplot hasil perhitungan ini di atas perhitungan STO asli dan perhitungan satu GTO, grafiknya tampak seperti berikut:



Perbandingan STO, satu GTO, dan pendekatan STO-3G pada halaman sumber.

Anda seharusnya memperhatikan bahwa kita memperoleh pendekatan yang jauh lebih baik terhadap perhitungan STO yang “benar” melalui perhitungan STO-3G. Pada jari-jari nol, nilai STO kira-kira 0,78.

Dengan perhitungan satu GTO, kita memperoleh nilai yang sangat buruk, 0,37. Dengan perhitungan kombinasi STO-3G, pendekatan kita mendekati 0,63, lebih dekat dengan 0,78.

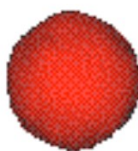
Bagaimana kita dapat memperbaikinya? Kita dapat menambahkan lebih banyak fungsi Gaussian sebagai strategi paling sederhana. Sebagai contoh, kita dapat memilih menggunakan himpunan basis STO-6G. Dari Gaussian Basis Set Order Form, Anda semestinya tidak terkejut melihat enam set angka: enam nilai alfa dan enam koefisien kontraksi:

35.5232212	0.916359628E-02
6.51314373	0.493614929E-01
1.82214290	0.168538305
0.625955266	0.370562800
0.243076747	0.416491530
0.100112428	0.130334084

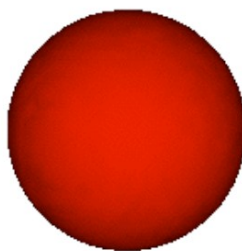
Namun demikian, masih terdapat masalah yang cukup besar terkait keluarga “himpunan basis minimal” STO-nG, dengan n adalah jumlah Gaussian yang digunakan. Sebagian masalah tersebut akan dibahas dalam kelompok himpunan basis berikutnya.

Himpunan Basis Valensi Terbelah:

Salah satu masalah utama pada keluarga himpunan basis minimal (STO-nG) adalah bahwa keluarga ini menganggap semua elektron setara! Bahkan dalam kimia dasar, kita membedakan antara elektron “kulit dalam” dan “kulit luar”, atau elektron inti dan elektron valensi. Kita menggunakan sistem notasi seperti $1s^2 2s^2 2p^2$ untuk menunjukkan bahwa elektron memiliki peran berbeda dalam sistem atomik atau molekular. Ketika melihat bentuk-bentuk ini, kita melihat bentuk orbital 1s dan 2s karbon:



Orbital 1s karbon pada halaman sumber.



Orbital 2s karbon pada halaman sumber.

Kita memerlukan cara untuk membedakan elektron dalam orbital 1s, 2s, 2p, dan orbital lainnya, dan rangkaian himpunan basis berikut menyediakan cara untuk melakukannya. Pada bagian sebelumnya, kita memperbaiki pendekatan Gaussian dengan menggabungkan sejumlah Gaussian, dikalikan dengan “faktor koreksi” koefisien kontraksi, untuk mengaproksimasi Slater Type Orbital. Kita juga dapat memperbaiki akurasi perhitungan STO dengan menggandakan jumlah STO. Himpunan basis ini dikenal sebagai himpunan basis “double zeta (DZ)”, karena menggunakan dua nilai zeta. Terdapat pula himpunan basis triple dan quadruple zeta (TZ, QZ), tetapi itu umumnya berada di luar cakupan pemodel molekul pemula.

Kita masih belum membahas fakta bahwa elektron kulit dalam (“elektron inti”) dan elektron kulit luar (“elektron valensi”) tidak setara. Salah satu solusi adalah melakukan perhitungan yang sangat kasar terhadap kontribusi elektron inti, dan perhitungan yang lebih ketat terhadap elektron valensi. Jenis himpunan basis ini dikenal sebagai himpunan basis “valensi terbelah”. Contoh himpunan basis valensi terbelah adalah himpunan basis 3-21G. Perhatikan bahwa kita masih menggunakan Gaussian Type Orbital untuk mengaproksimasi STO, sebagaimana dilakukan sebelumnya. Namun, Anda juga harus memperhatikan bahwa terdapat dua bagian pada notasi: angka-pertama-angka-keduaG. Angka pertama, dalam kasus ini “3”, menyatakan bahwa kita akan mengaproksimasi persamaan Slater untuk elektron inti menggunakan himpunan basis STO-3G. Angka kedua, “21”, tidak berarti kita akan menggunakan 21 GTO untuk elektron valensi. Angka itu berarti kita akan menggunakan pendekatan double zeta untuk elektron valensi, dan sekarang kita akan menyelidikinya.

Dalam perhitungan double zeta, kita menghitung setiap elektron pada orbital valensi dua kali. Pertama, kita menghitung elektron valensi menggunakan himpunan basis STO-2G. Kemudian kita menghitung ulang elektron valensi dengan satu himpunan basis STO-1G. Anda mungkin bertanya: bukankah STO-2G dan STO-1G sekadar STO-3G? Tidak. Alasannya adalah perhitungan yang berbeda ini mencoba mengaproksimasi bahwa orbital elektron memiliki ukuran berbeda. Matematika yang digunakan menjadi rumit dengan sangat cepat.

Semua perhitungan ini memerlukan penggunaan jenis matematika yang dikenal sebagai matematika matriks, khususnya penggunaan sesuatu yang disebut determinan. Dalam kasus ini, pendekatan STO-2G menghitung nilai untuk ukuran orbital kecil, dan STO-1G menghitung nilai untuk ukuran orbital yang lebih besar. Setelah semuanya dijumlahkan, yaitu STO-3G kulit dalam, STO-2G kulit valensi, dan STO-1G lainnya, kita dapat memperoleh pendekatan keseluruhan untuk fungsi gelombang atom atau molekul.

Sekali lagi, dari Gaussian Basis Set Order Form, himpunan basis 3-21G, dalam kasus ini untuk atom karbon, ditampilkan di bawah ini:

S	3	1.00		
		172.256000	0.617669000E-01	
		25.9109000	0.358794000	
		5.53335000	0.700713000	
SP	2	1.00		
		3.66498000	-0.395897000	0.236460000
		0.770545000	1.21584000	0.860619000
SP	1	1.00		
		0.195857000	1.00000000	1.00000000

Cuplikan himpunan basis 3-21G untuk karbon sebagaimana ditampilkan pada halaman sumber.

Anda seharusnya melihat tiga bagian yang berbeda: rangkaian tiga angka pertama merepresentasikan nilai alfa dan koefisien kontraksi untuk pendekatan STO-3G kulit dalam. Jadi, misalnya, untuk menghitung fungsi gelombang orbital 1s karbon, kita memiliki:

$$\phi_{1s} = 0.0617 \times (r, 172.256) + 0.3587 \times (r, 25.910) + 0.7007 \times (r, 5.533)$$

Notasi yang digunakan di sini adalah sebagai berikut. Angka pertama pada masing-masing dari tiga bagian adalah koefisien kontraksi. Angka ini dikalikan dengan angka-angka dalam rumus GTO, dengan r adalah jari-jari dan nilai kedua adalah nilai alfa. Jadi, sebagai contoh, pada bagian pertama rumus di atas, kita menghitung rumus GTO dari 0 hingga 3 angstrom pada jari-jari, dengan menggunakan 172,256 sebagai nilai alfa.

Ini menangani dua elektron 1s pada atom karbon ($1s^2 2s^2 2p^2$). Sekarang kita harus menangani elektron dalam kulit valensi, dalam kasus ini elektron 2s dan 2p. Grafik di bawah ini menunjukkan keseluruhan himpunan basis. Anda seharusnya dapat mengidentifikasi angka-angka STO-3G pada dua kolom pertama di sebelah kanan. Kolom angka berikutnya (3.66498, 0.770545) adalah nilai alfa untuk perhitungan 2s dan 2p. Karena orbital-orbital ini memiliki ukuran berbeda, kita memiliki dua set koefisien kontraksi: angka -0.39/1.21 untuk orbital 2s, dan angka 0.23/0.86 untuk orbital 2p. Angka-angka ini merepresentasikan perhitungan double zeta yang pertama. Zeta kedua menggunakan angka 0.195857 untuk nilai alfa dan 1.0000 untuk koefisien kontraksi orbital 2s serta 1.0000 untuk koefisien kontraksi orbital 2p.

Atom	α_{1s}	Koefisien kontraksi, 1s	$\alpha_{2s, 2p}$	KK, 2s	KK, 2p	$\alpha'_{2s, 2p}$
C	172.256	0.617669E-01	3.66498	-0.395897	-0.2364	0.195857
	25.9109	0.358794	0.770545	1.21584	0.860619	
	5.53335	0.700713				

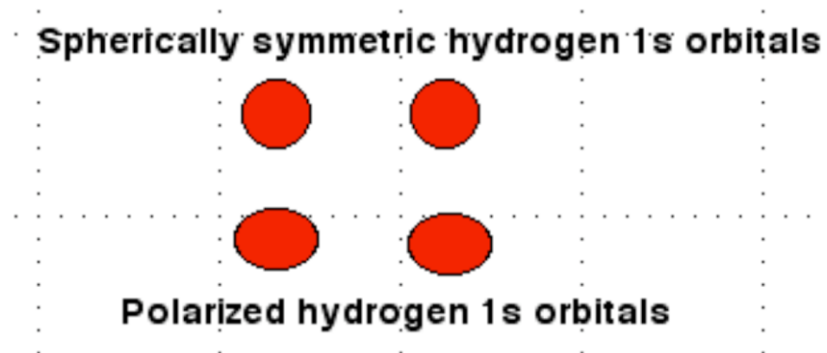
Pembaca dianjurkan menelusuri angka-angka ini dengan sabar! Penting untuk diingat bahwa semua perhitungan ini menggunakan rumus GTO, tempat nilai alfa digunakan. Penting pula untuk diingat bahwa rumus dihitung pada jari-jari elektron.

Himpunan basis terbelah yang sangat populer adalah himpunan basis 6-31G. Sesuai namanya, himpunan basis ini menggunakan perhitungan STO-6G untuk elektron inti, perhitungan STO-3G untuk zeta pertama pada elektron valensi, dan basis STO-1G untuk zeta kedua elektron valensi. Sebagian besar kimiawan komputasi menggunakan himpunan basis 6-31G. Anda jarang melihat 3-21G dalam literatur penelitian, dan hampir tidak akan pernah melihat himpunan basis minimal (STO-3G) digunakan untuk penelitian. Contoh himpunan basis triple zeta (TZ) adalah himpunan basis 6-311G. Dalam himpunan ini, kita mengaproksimasi perilaku elektron inti dengan himpunan basis STO-6G. Kemudian kita mengaproksimasi perilaku elektron valensi sebanyak tiga kali terpisah. Setiap kali, kita memberi kelonggaran untuk perbedaan ukuran orbital. Kita melakukan perhitungan pertama menggunakan pendekatan STO-3G. Kita melakukan perhitungan berikutnya menggunakan pendekatan STO-1G. Kita melakukan perhitungan ketiga dan terakhir menggunakan pendekatan STO-1G lainnya. Ingatlah bahwa dua perhitungan STO-1G menggunakan nilai alfa yang berbeda dan koefisien kontraksi yang berbeda. Rumus dasarnya sama, tetapi nilai yang digunakan dalam rumus tidak sama.

Himpunan Basis Terpolarisasi:

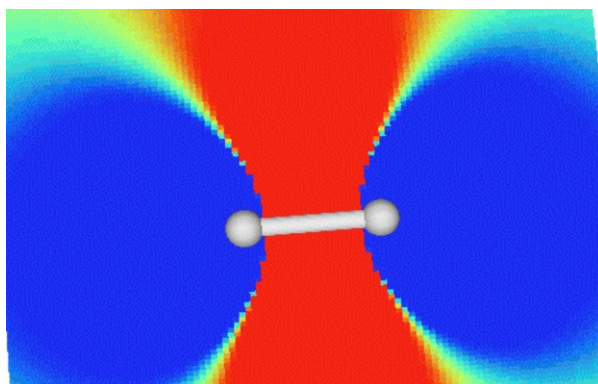
Peningkatan kompleksitas yang ditunjukkan oleh himpunan basis valensi terbelah masih belum menyelesaikan semua masalah. Ingatlah bahwa tujuan di sini adalah mencoba mengaproksimasi apa yang benar-benar terjadi dalam atom atau molekul. Untuk melakukannya, kita memerlukan deskripsi matematis terbaik yang mungkin tentang perilaku elektron, dengan mempertimbangkan jumlah sumber daya komputasi yang tersedia bagi kita.

Salah satu masalah pada himpunan basis minimal dan valensi terbelah adalah bahwa keduanya tidak memperhitungkan fenomena yang dikenal sebagai polarisasi. Bayangkan dua atom hidrogen ditempatkan berdekatan. Setiap atom hidrogen memiliki satu elektron yang terletak dalam orbital $1s$. Jika kita mengabaikan polarisasi, kita dapat menggerakkan atom-atom hidrogen agar saling mendekat, dan bentuk kedua atom tidak akan terdistorsi. Seolah-olah satu atom tidak mengetahui bahwa atom lainnya ada di sana! Ini tidak terjadi pada atom nyata. Ketika satu atom mendekati atom lain, bentuk orbital terdistorsi, bergantung pada jarak, kekuatan, dan bentuk atom tetangganya. Gambar di bawah menunjukkan dua atom hidrogen, pertama tanpa polarisasi dan kedua dengan polarisasi:



Perbandingan orbital 1s hidrogen yang simetris bola dan yang terpolarisasi pada halaman sumber.

Perhatikan bahwa dengan polarisasi, orbital 1s dari masing-masing dua atom hidrogen sedikit terdistorsi. Kita dapat melihat efek ini di antara dua hidrogen yang berikatan. Perhatikan distorsi lingkaran biru, yang merepresentasikan bagian dari orbital 1s. Distorsi ini terjadi karena efek polarisasi.



Visualisasi efek polarisasi pada dua atom hidrogen yang berikatan

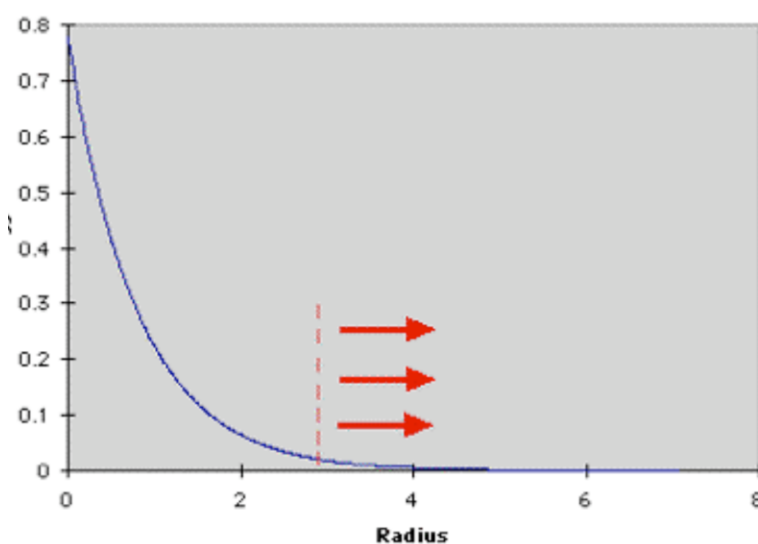
Himpunan basis yang menyertakan bagian matematika tambahan ini ditunjukkan oleh simbol “*”. Sebagai contoh, himpunan basis 3-21G* adalah himpunan basis valensi terbelah yang terpolarisasi.

Ada cara lain untuk mendeskripsikan himpunan basis terpolarisasi. Sekali lagi kita kembali ke atom hidrogen sederhana. Dari notasi konfigurasi elektron, kita mengatakan bahwa konfigurasi elektron hidrogen adalah $1s^1$. Di sini kita mengasumsikan bahwa seluruh elektron berada dalam kulit s, dan bahwa kulit atau orbital p tidak ada untuk hidrogen. Dalam menambahkan polarisasi, kita menyatakan bahwa sebagian elektron $1s$ berada dalam orbital p, yang tidak cocok dengan notasi $1s^1$ yang digunakan oleh kimiawan. Demikian pula, untuk unsur seperti karbon, konfigurasi elektronnya adalah $1s^2 2s^2 2p^2$. Perhatikan bahwa tidak ada orbital “d” di sini. Namun, untuk memperhitungkan polarisasi, kita memberi atom karbon sedikit “cita rasa d”. Misalkan lagi bahwa kita menambahkan polarisasi pada himpunan basis valensi terbelah 3-21G, maka notasi kita adalah 3-21G*. Namun, semakin banyak kimiawan yang menolak notasi tersebut dan lebih memilih sesuatu yang sedikit kurang esoterik! Publikasi yang lebih baru menggunakan notasi 3-21G(d), dengan notasi yang secara eksplisit menyatakan bahwa kita menambahkan orbital d ke dalam perhitungan. Anda juga akan melihat notasi seperti 3-21G** atau 3-21G(d,p). Kedua notasi itu berarti hal yang sama. Dalam kasus ini, kita menambahkan tingkat polarisasi yang lebih tinggi ke dalam perhitungan.

Himpunan Basis Difus:

Semua atom dan molekul yang telah kita bicarakan berada pada keadaan dasar, yang berarti elektron berada di tempat yang biasanya diasumsikan! Pada keadaan dasar, himpunan basis yang telah kita jelaskan memadai untuk sebagian besar kasus. Namun, bagaimana dengan sistem yang berada pada keadaan tereksitasi, atau sistem yang berupa anion? Dalam kasus itu, elektron memiliki kemungkinan untuk ditemukan lebih jauh dari inti dibandingkan ketika berada pada keadaan dasar.

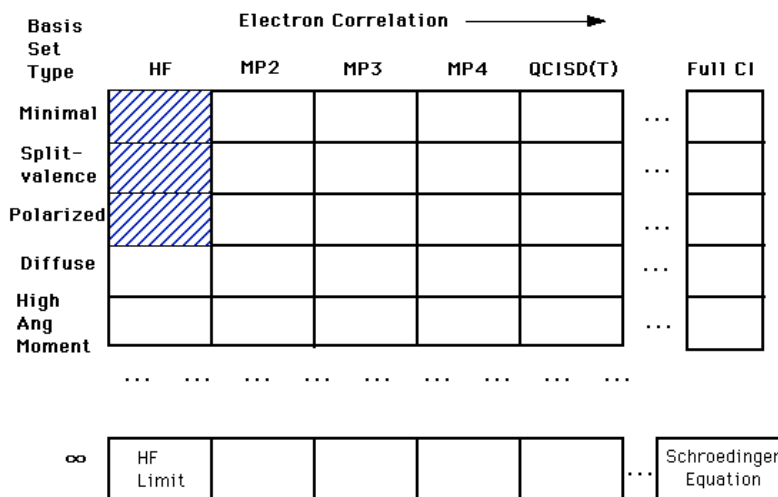
Jika Anda ingat, biasanya kita menghitung elektron keadaan dasar dari 0 angstrom hingga 3 angstrom. Apa pun di luar titik itu mungkin tidak signifikan. Namun, untuk anion dan sistem tereksitasi, jarak di luar 3 angstrom mungkin memang penting! Oleh karena itu, dengan himpunan basis difus, kita “menambahkan ekor”, yang berarti kita memasukkan kontribusi apa pun melewati 3 angstrom. Ini memberi kita sedikit lebih banyak keyakinan bahwa kita tidak akan melewatkan bagian perhitungan yang mungkin benar-benar penting.



Ilustrasi “ekor” fungsi pada jarak yang lebih besar dari inti

Himpunan basis difus ditandai oleh simbol “+”, atau “++” jika bersifat difus ganda. Sebagai contoh, 3-21+G adalah himpunan basis valensi terbelah yang difus. Himpunan basis 6-31++G(p,d) adalah himpunan basis valensi terbelah yang difus ganda dan terpolarisasi ganda.

Kimiawan komputasi yang berpengalaman memahami bahwa semakin besar himpunan basis, semakin akurat perhitungan akhirnya. Pemilihan himpunan basis ditentukan oleh jenis perhitungan yang dilakukan, mutu perhitungan akhir yang diinginkan, dan jumlah daya komputasi yang dimiliki. Dalam dunia ideal, himpunan basis yang sempurna akan menghasilkan solusi eksak terhadap persamaan Schroedinger. Sebagaimana disarankan oleh bagan di bawah ini, kita perlu memiliki himpunan basis yang sangat besar untuk dapat mencapai hal tersebut. Anda seharusnya memperhatikan berbagai jenis himpunan basis di sisi kiri bagan. Kita belum memasukkan himpunan basis momentum sudut tinggi dalam pembahasan ini. Isu mengenai korelasi elektron akan disajikan dalam bab-bab berikutnya.



Bagan hubungan tipe himpunan basis dan korelasi elektron menuju solusi persamaan Schrödinger.

Akhirnya, banyak manual rujukan untuk berbagai paket perangkat lunak kimia komputasi menyediakan tabel “panduan cepat” dan rujukan lain untuk membantu kimiawan mengambil keputusan yang tepat tentang pemilihan himpunan basis. Tabel di bawah ini berasal dari Gaussian Users Manual:

Nama Himpunan Basis	Deskripsi
STO-3G	Himpunan basis minimal, diperkecil demi kinerja; gunakan untuk hasil yang lebih kualitatif pada sistem besar.
3-21G	Double zeta; dua set fungsi pada daerah valensi memberikan deskripsi orbital yang lebih akurat. Gunakan ketika 6-31G* terlalu mahal secara komputasi.
6-31G* [6-31G(d)]	Menambahkan fungsi polarisasi pada atom berat; gunakan untuk sebagian besar pekerjaan pada sistem hingga ukuran sedang (ini adalah fungsi d tipe 6-komponen).
6-31G** [6-31G(p,d)]	Menambahkan fungsi polarisasi pada hidrogen juga; gunakan ketika hidrogen menjadi lokasi yang diminati, misalnya energi ikatan, dan untuk perhitungan energi akhir yang akurat.
6-31+G*	Menambahkan fungsi difus; penting untuk sistem dengan pasangan elektron bebas, anion, dan keadaan tereksitasi.
6-31+G** [6-31+G(p,d)]	Menambahkan fungsi p pada hidrogen juga; gunakan ketika Anda akan menggunakan 6-31G** dan fungsi difus diperlukan.
6-311+G** [6-311+G(p,d)]	Triple zeta; menambahkan elektron valensi ekstra (tiga ukuran fungsi s dan p) pada 6-31+G**; digunakan lima fungsi d komponen murni.

Dalam praktiknya, Anda jarang melihat himpunan basis di bawah tingkat 6-31G atau 6-31G* dikutip dalam literatur penelitian. Untuk tujuan pendidikan, penggunaan STO-3G dan 3-21G dapat diterima, karena memberikan kepada mahasiswa jenis hasil yang sama, hanya saja tidak seakurat. Namun, penggunaan salah satu himpunan basis yang lebih kecil memiliki keuntungan berupa perhitungan yang jauh lebih cepat.

BAB 5 MATEMATIKA UNTUK KIMIA KOMPUTASI

Hukum-hukum fundamental yang diperlukan untuk perlakuan matematis terhadap sebagian besar fisika dan seluruh kimia dengan demikian telah diketahui sepenuhnya, dan kesulitannya hanya terletak pada kenyataan bahwa penerapan hukum-hukum ini menghasilkan persamaan yang terlalu kompleks untuk diselesaikan. — P. A. M. Dirac

5.1 Catatan Utama

5.1.1 Matematika Fundamental:

Pemodelan molekul adalah sains matematis. Bidang ini berupaya mendefinisikan dan mendeskripsikan molekul serta interaksinya dengan molekul lain dalam istilah matematis. Komputer kemudian digunakan untuk menyelesaikan persamaan matematis, yang jumlahnya banyak dan kompleks. Terdapat dua kategori besar matematika:

1. matematika yang menghitung perilaku inti atom dan mengabaikan perilaku elektron. Perhitungan ini dikenal sebagai perhitungan mekanika molekular/dinamika molekular (MM/MD).
2. matematika yang menghitung perilaku elektron dan mengabaikan perilaku inti. Perhitungan ini dikenal sebagai perhitungan struktur elektronik.

North Carolina High School Computational Chemistry Server (<http://chemistry.ncssm.edu>) digunakan untuk melakukan perhitungan-perhitungan ini. Namun, bab ini terutama membahas perhitungan struktur elektronik, dengan deskripsi yang sangat singkat tentang MM/DD.

Persamaan matematis fundamental yang akan diselesaikan adalah persamaan Schrödinger, yang diharapkan dapat membantu kita memprediksi sifat kimia dengan menghitung perilaku elektron. Sifat fundamental yang dihasilkan dari penyelesaian persamaan ini adalah energi molekul atau sistem molekular.

5.1.2 Pendekatan Fundamental:

Semua metode menggunakan pendekatan untuk menyederhanakan perhitungan. Meskipun perangkat lunak dan perangkat keras komputer terus membaik, dan kemampuan kita untuk mendeskripsikan struktur serta perilaku kimia juga meningkat, kita tetap harus menerima beberapa penyederhanaan pada model kita. Dalam perhitungan struktur elektronik, terdapat tiga pendekatan utama:

1. pendekatan Born-Oppenheimer: menyatakan bahwa kita mengabaikan gerak inti dalam molekul;
2. pendekatan Hartree-Fock (HF): menyatakan bahwa kita dapat menyederhanakan perhitungan dengan mengagregasi, atau menggabungkan, gerak elektron;

3. Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO): menyatakan bahwa kita dapat membangun orbital molekul melalui penjumlahan yang relatif langsung dari orbital atom yang telah dihitung.

Semua pendekatan ini menyebabkan kita memperoleh solusi yang kurang dari sempurna terhadap perhitungan apa pun yang sedang kita lakukan. Sebagaimana dinyatakan oleh statistikus terkenal George Box:

Semua model salah, sebagian model berguna.

Seiring membaiknya pendekatan, metode, dan alat, akurasi perhitungan kita juga akan meningkat.

5.1.3 Menyelesaikan Persamaan Schrodinger:

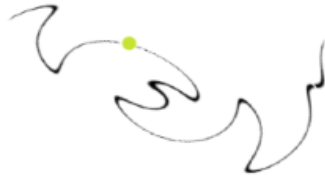
Terlepas dari segala upaya terbaik kita, masih belum mungkin menyelesaikan persamaan Schrödinger secara eksak. Solusi eksak persamaan ini akan menghasilkan nilai energi yang merupakan energi serendah mungkin untuk suatu sistem molekular. Setiap pendekatan akan menghasilkan nilai energi yang lebih tinggi dan lebih tidak akurat. Dengan kata lain, pemilihan satu atau lebih pendekatan memastikan bahwa hasil akhir kita akan berbeda dari molekul yang sebenarnya. Teorema variasi menyatakan bahwa energi yang dihitung akan selalu lebih besar daripada energi sejati.

5.2 Matematika Fundamental:

Mekanika molekular menggunakan matematika yang paling mudah dipahami oleh kebanyakan manusia normal! Dalam metode ini, kita menerapkan mekanika Newton untuk menentukan sifat molekular. Dalam mekanika Newton, atom dimodelkan seolah-olah berupa bola keras yang dihubungkan oleh pegas fleksibel. Dengan menghitung gerak bola ketika pegas berkontraksi dan berekspansi, menggunakan persamaan pegas (Persamaan 5.1), kita dapat memprediksi berbagai sifat kimia. F merepresentasikan gaya, k adalah konstanta pegas, dan x adalah jarak antara dua bola keras, yang merepresentasikan panjang ikatan antara dua atom. Dengan menggunakan sekumpulan angka yang dikenal sebagai medan gaya, molekul dapat dimodelkan.

$$F = -kx \quad (5.1)$$

Sebagian besar alat pemodelan molekul berusaha menyelesaikan Persamaan Schrödinger. Persamaan ini dapat digunakan untuk menghitung gambaran pendekatan tentang perilaku elektron dalam atom atau molekul. Persamaan tersebut menghitung fungsi gelombang elektron, yaitu deskripsi matematis tentang probabilitas keberadaan elektron di suatu lokasi relatif terhadap inti atom. Ketika persamaan ini dihitung, kimiawan dapat menentukan energi atom atau molekul. Kimiawan juga dapat menggunakan hasil perhitungan untuk menurunkan berbagai sifat atau karakteristik lain dari atom atau molekul.



Gambar 5.1: Representasi lintasan elektron dalam model Bohr. Elektron mengikuti lintasan yang tepat.

Dalam membahas fungsi gelombang, kita tertarik pada perilaku elektron, khususnya lokasi dan gerakannya. Dalam mekanika klasik Newton, kita mengasumsikan bahwa elektron adalah bola biliar, atau partikel, yang bergerak sepanjang lintasan tetap di dalam atom, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.1. Sebagaimana dipostulatkan Niels Bohr, bola-bola biliar ini hanya dapat berada pada jarak yang terdefinisi sangat baik dari inti. Inilah konsep kuantisasi. Berdasarkan tingkat tempat elektron berada, kita dapat menghitung sifat seperti energi elektron dan, selanjutnya, energi atom serta molekul.

Ternyata model Bohr tidak menggambarkan perilaku elektron secara akurat. Model yang lebih baru, yang dikenal sebagai kimia kuantum, dikembangkan terutama pada pertengahan tahun 1900-an untuk mengatasi keterbatasan model mekanika klasik. Dalam model kuantum,

kita tidak dapat memprediksi lokasi spesifik elektron, hanya lokasi dan perilaku model yang bersifat probabilistik.



Gambar 5.2: Representasi awan elektron dalam model kuantum. Elektron berada di suatu tempat di dalam awan.

Rumus matematis yang berupaya memprediksi probabilitas bahwa elektron mungkin berada pada suatu lokasi dikenal sebagai fungsi gelombang. Kita dapat menunjukkannya sebagai awan elektron (Gambar 5.2). Dalam grafik ini, kita menyatakan bahwa terdapat probabilitas bahwa elektron atau elektron-elektron dapat ditemukan di suatu tempat di dalam awan.

Persamaan matematis yang merepresentasikan perhitungan fungsi gelombang dikenal sebagai persamaan Schrödinger (Persamaan 5.2), dinamai menurut fisikawan Austria Erwin Schrödinger. Dalam formatnya yang paling terkenal, persamaan Schrödinger direpresentasikan sebagai:

$$H\Psi = E\Psi \quad (5.2)$$

dengan H adalah operator yang dikenal sebagai Hamiltonian, Ψ (psi) adalah fungsi gelombang, dan E adalah energi.

Ini adalah persamaan matematis yang tampak sangat sederhana, tetapi sangat rumit! Persamaan ini adalah suatu eigenfunction, yaitu jenis khusus persamaan matematis. Penjelasan singkat tentang eigenfunction diberikan berikut ini.

Misalkan Anda memiliki fungsi seperti:

$$f(x) = x^2 \quad (5.3)$$

Ini adalah fungsi yang sangat sederhana. Dalam kasus ini, kita melakukan operasi terhadap nilai bebas x untuk memperoleh nilai baru, y . Dalam kasus ini, operasinya adalah mengkuadratkan, atau menaikkan ke pangkat dua.

Dalam kalkulus, kita dapat melakukan operasi yang dikenal sebagai diferensiasi. Jika kita mendiferensiasikan fungsi yang ditunjukkan di atas, kita memperoleh hasil baru ini:

$$f'(x) = 2x \quad (5.4)$$

Perhatikan bahwa sekarang kita memiliki fungsi baru yang berbeda, yaitu $2x$ dan bukan x^2 . Karena kita memiliki fungsi baru sebagai hasil operasi ini, yaitu diferensiasi, fungsi $f(x) = x^2$

bukanlah eigenfunction. Sekarang mari kita perkenalkan fungsi baru:

$$f(x) = e^{2x} \quad (5.5)$$

Sekarang mari lakukan operasi yang sama, yaitu diferensiasi, pada fungsi ini. Seperti sebelumnya, kita memperoleh fungsi baru:

$$f'(x) = 2e^{2x} \quad (5.6)$$

Perhatikan bahwa dalam fungsi baru ini kita memiliki suatu konstanta (2) dikalikan fungsi asli e^{2x} . Karena kita memiliki fungsi asli yang dikalikan suatu konstanta, fungsi $f(x) = e^{2x}$ dikenal sebagai eigenfunction.

Sekarang lihat kembali persamaan Schrödinger. Persamaan ini juga merupakan eigenfunction. Kita melakukan operasi terhadap fungsi gelombang (Ψ), menggunakan operator Hamiltonian (H). Yang keluar adalah suatu konstanta, dalam kasus ini E , yaitu energi molekul, dan fungsi asli, yaitu fungsi gelombang. Kemampuan menghitung energi molekul sangat penting, dan banyak sifat molekul lainnya dapat diturunkan dari perhitungan ini.

Untuk menyelesaikan pembahasan matematika ini, kita perlu secara singkat mengeksplorasi operator Hamiltonian (Persamaan 5.7). Operator adalah tindakan matematis apa pun yang diterapkan pada angka, kelompok angka, fungsi, dan sebagainya. Penjumlahan dan perkalian keduanya merupakan operasi. Mencari akar kuadrat adalah operasi. Mencari turunan atau mengevaluasi integral juga merupakan operasi. Hamiltonian juga merupakan operator, yang melakukan operasi matematis kompleks terhadap atom atau molekul.

$$H_{\text{elec}} = -1/2 \sum_{\text{elec}} (\partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2) - \sum_{\text{elec}} \sum_{\text{Inucl}} (Z^I/(R^I - r_i)) + \sum_{\text{elec}} \sum_{j < i}^{\text{elec}} (1/(r_i - r_j)) + \sum_{\text{Inucl}} \sum_{J < I}^{\text{Inucl}} (Z^J Z^I / (R^I - R^J)) \quad (5.7)$$

Operator Hamiltonian ditampilkan dalam Persamaan 5.7. Terdapat empat bagian pada persamaan ini:

1. $-1/2 \sum_{\text{elec}} (\partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2)$: bagian ini menghitung energi kinetik elektron dalam sistem. Simbol yang tidak biasa ∂ adalah persamaan diferensial parsial yang mengukur perubahan dalam gerak elektron. x , y , dan z pada penyebut merepresentasikan lokasi elektron dalam tiga dimensi. Simbol Σ menyatakan penjumlahan semua perhitungan ini.
2. $\sum_{\text{elec}} \sum_{\text{Inucl}} (Z^I/(R^I - r_i))$: bagian ini menentukan energi tarik-menarik elektron-inti, yaitu energi yang muncul karena perbedaan muatan pada elektron dan inti.

Notasi Z adalah nomor atom dari atom tersebut ($Z = 1$ untuk hidrogen), R adalah jari-jari antarinti, dan r adalah jari-jari antarelekttron.
3. $\sum_{\text{elec}} \sum_{j < i}^{\text{elec}} (1/(r_i - r_j))$: bagian ini menentukan gaya tolak-menolak elektron terhadap elektron.
4. $\sum_{\text{Inucl}} \sum_{J < I}^{\text{Inucl}} (Z^J Z^I / (R^I - R^J))$: bagian ini menentukan gaya tarik-menarik inti dalam sistem molekular.

Bahkan pemahaman umum tentang operator ini seharusnya membantu pembaca memahami mengapa komputer diperlukan. Operasi ini dilakukan ribuan, jutaan, bahkan miliaran kali setiap kali perhitungan kuantum dilakukan.

5.3 Pendekatan Fundamental:

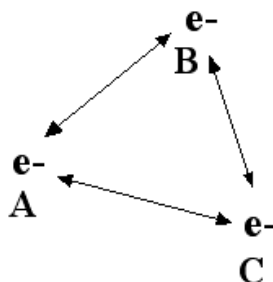
Sebagian besar kode pemodelan molekul menggunakan pendekatan agar dapat melakukan perhitungan kimia kuantum dalam jangka waktu yang wajar. Pendekatan adalah jalan pintas matematis atau penyederhanaan dari suatu representasi persoalan. Pada dasarnya, pendekatan merupakan representasi yang tidak eksak dari suatu realitas. Dalam pemodelan molekul, terdapat beberapa pendekatan fundamental:

5.3.1 Pendekatan Born-Oppenheimer:

Pendekatan ini menyatakan bahwa, karena ukuran dan kelambanan relatif inti dibandingkan elektron, sebagian besar paket kimia kuantum mengasumsikan bahwa inti bersifat stasioner. Dalam Hamiltonian di atas, kita hanya menghitung energi kinetik dan potensial elektron, bukan energi inti. Ini secara signifikan mengurangi kompleksitas perhitungan, sehingga perhitungan menjadi mungkin dilakukan dalam waktu yang wajar untuk molekul berukuran wajar.

5.3.2 Pendekatan Hartree-Fock:

Sebagian besar kimiawan juga mendeskripsikan pendekatan Hartree-Fock. Dalam pendekatan ini kita tidak mengorelasikan elektron. Misalkan kita memiliki dua elektron dalam sistem, A dan B. Mudah untuk mengorelasikan kedua elektron ini, karena kita dapat mengukur efek A terhadap B dan efek B terhadap A. Namun, segera setelah kita memiliki tiga elektron (A, B, dan C, Gambar 5.3), perhitungannya menjadi jauh lebih sulit. Kita harus mengukur efek A terhadap B, efek A terhadap C, efek B terhadap A, efek B terhadap C, efek C terhadap A, dan efek C terhadap B.



Gambar 5.3: Sistem tiga elektron yang menunjukkan interaksi elektron-elektron.

Seperti yang dapat Anda bayangkan, ketika kita memiliki lebih dari tiga elektron, dan sebagian besar sistem memang memilikinya, peningkatan jumlah komputasi meningkat secara eksponensial.

Dalam pendekatan Hartree-Fock, kita menyederhanakan perhitungan dengan menggabungkan dua atau lebih elektron dan berpura-pura bahwa keduanya adalah satu elektron tunggal, meskipun cukup besar. Kembali ke sistem tiga elektron kita, kita menggabungkan B dan C, yang sekarang disebut BC, sebagai satu elektron. Sekarang pertama-tama kita harus menghitung efek A terhadap BC dan efek BC terhadap A. Kemudian elektron bertukar tempat. Kita sekarang menggabungkan A dan B, membentuk AB, dan menghitung interaksi AB dengan C.

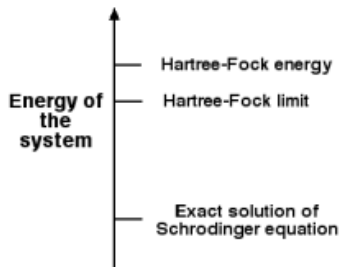
Sistem ini tentu membuat perhitungan lebih sederhana, tetapi hal itu dilakukan dengan mengorbankan akurasi jawaban. Sebagaimana ditunjukkan pada grafik nanti dalam bacaan ini, pendekatan ini menetapkan suatu batas, yaitu batas Hartree-Fock, terhadap seberapa akurat jawaban kita dapat diperoleh.

5.3.3 Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO):

Dalam pendekatan ini, kita dapat memodelkan suatu sistem molekular dengan menghitung karakteristik atom-atom individual dalam molekul seolah-olah atom-atom tersebut berdiri sendiri. Kemudian kita cukup menjumlahkan, atau melakukan kombinasi linear, hasil atom-atom individual itu untuk memprediksi sifat molekular. Secara khusus, kita menghitung fungsi gelombang untuk setiap atom, yang juga dikenal sebagai orbital atom. Sebagai contoh, untuk menghitung orbital molekul air, kita menghitung orbital atom dari atom oksigen dan masing-masing dari dua orbital hidrogen. Dengan menggunakan pendekatan LCAO, kita kemudian menghitung orbital molekul air melalui penjumlahan orbital atom yang relatif sederhana.

Penting untuk diingat bahwa tujuannya adalah menyelesaikan persamaan Schrödinger seakurat mungkin. Setiap pendekatan yang digunakan mengurangi akurasi perhitungan kita dan, akibatnya, akurasi pemahaman kimia kita.

5.4 Menyelesaikan Persamaan Schrodinger:



Gambar 5.4: Batas Energi Hartree-Fock.

Perhitungan persamaan Schrödinger yang lebih akurat akan selalu menghasilkan nilai energi yang lebih rendah bagi sistem molekular. Teorema variasi menyatakan bahwa energi terhitung (E) akan selalu lebih besar daripada energi sejati (E):

$$E > E \quad (5.8)$$

Grafik yang ditampilkan bertujuan membantu memvisualisasikan realitas ini.

Untuk suatu sistem molekular fiktif, jawaban yang tipikal menghasilkan nilai energi Hartree-Fock. Dengan mengasumsikan kita menerapkan semua pendekatan yang tersedia menggunakan angka awal terbaik yang mungkin, hasil terbaik yang dapat kita capai adalah batas Hartree-Fock. Pembaca harus memperhatikan bahwa, secara relatif, ini masih sangat jauh dari solusi eksak persamaan Schrödinger!

BAB 6: MEKANIKA MOLEKULAR

Catatan Utama:

Aspek Fundamental:

Mekanika molekular adalah penerapan mekanika klasik pada molekul. Mekanika klasik digunakan untuk mendeskripsikan gerak objek makroskopis. Dalam mekanika molekular, atom diperlakukan sebagai bola yang massanya bergantung pada unsurnya. Ikatan kimia diperlakukan sebagai pegas yang kekakuannya bergantung pada unsur apa saja yang terikat bersama, dan apakah ikatan tersebut merupakan ikatan tunggal, rangkap dua, atau rangkap tiga. Jenis pegas lain digunakan untuk memodelkan perubahan sudut ikatan, sudut dihedral, dan sebagainya. Masing-masing dari berbagai jenis pegas ini memiliki konstanta pegas yang terkait dengannya. Metode eksperimental dan teoretis digunakan untuk menentukan parameter-parameter ini. Persamaan tambahan dari fisika klasik, seperti Hukum Coulomb, digunakan untuk menangani setiap interaksi elektrostatis yang ada di dalam suatu molekul. Jumlah seluruh suku energi yang berlaku untuk molekul tertentu dijumlahkan untuk mendefinisikan apa yang disebut energi “sterik”, atau energi potensial total molekul. Energi-energi ini tidak dirujuk secara eksternal, misalnya energi yang dihitung untuk molekul berbeda tidak dapat dibandingkan secara langsung, dan harus digunakan dengan hati-hati. Semua persamaan dan parameter terkait yang digunakan untuk menghitung setiap suku energi secara kolektif disebut “medan gaya”. Medan gaya yang berbeda telah dikembangkan untuk tipe molekul yang berbeda, misalnya molekul organik kecil dibandingkan biomolekul besar. Karena mekanika molekular tidak menangani elektron dan orbital secara langsung, kita tidak dapat mempelajari reaksi kimia atau memprediksi reaktivitas molekul yang dikaji dengan teknik ini.

Aplikasi:

Dalam istilah komputasi, mekanika molekular adalah metode yang paling murah, yaitu paling cepat. Metode ini sangat sesuai untuk menyediakan parameter struktural yang sangat baik dalam hal jarak ikatan, sudut, dan sebagainya, bagi konformasi molekul yang paling stabil. Apa yang disebut “optimasi geometri” ini sering digunakan sebagai langkah pertama sebelum perhitungan jenis lain dilakukan. Hal ini dilakukan untuk memastikan bahwa molekul berada pada keadaan energi terendahnya sehingga hasil yang dihitung dapat dibandingkan dengan hasil yang dilakukan secara eksperimental. Karena mekanika molekular murah secara komputasi, metode ini sering menjadi satu-satunya metode yang tersedia untuk digunakan pada molekul besar, khususnya molekul yang menarik secara biokimia seperti protein.

Metode Mekanika Molekular:

Meskipun sejumlah besar metode berbeda telah dikembangkan, teks ini akan berfokus pada tiga metode. Untuk molekul organik dengan berbagai gugus fungsi, terdapat dua metode yang banyak digunakan, yang dikenal sebagai MM2 dan MM3. Metode MM2 adalah pendahulu MM3. Parameter yang digunakan dalam metode-metode ini dipilih untuk mereproduksi struktur eksperimen dan perbedaan energi konformasi bagi molekul individual. Metode MM3 memiliki parameter untuk lebih banyak tipe atom dan menangani masalah-

masalah yang diketahui pada metode MM2. Metode ketiga dikenal sebagai OPLS-AA, akronim dari Optimized Potential for Liquid Simulations semua atom. Metode ini juga dapat digunakan pada molekul organik, tetapi lebih luas digunakan dalam kajian protein, dengan fokus pada reproduksi sifat-sifat cairan, seperti kalor penguapan dan densitas.

Perangkat Lunak Mekanika Molekuler:

Program perangkat lunak mekanika molekuler yang tersedia pada North Carolina High School Computational Chemistry Server dikenal sebagai Tinker. Program ini saat ini memanfaatkan medan gaya mekanika molekuler MM2, MM3, dan OPLS-AA sebagaimana dijelaskan di atas. Program ini juga mempunyai kemampuan untuk menggunakan medan gaya lain yang tersedia secara komersial.

Keunggulan:

Barangkali keunggulan terbesar mekanika molekuler adalah kecepatan komputasinya. Sebagai metode kimia komputasi tercepat, metode ini dapat digunakan untuk mempelajari biomolekul berukuran besar (dengan asumsi perangkat keras yang diperlukan tersedia!). Untuk sistem berprosesor tunggal seperti kebanyakan komputer desktop dan laptop, perhitungan pada biomolekul besar masih akan memerlukan waktu yang sangat lama sehingga praktis tidak layak. Keunggulan utama mekanika molekuler dengan perangkat keras komputer biasa terletak pada bidang optimasi geometri, yaitu pencarian konformer molekul yang paling stabil. Selama medan gaya yang baik tersedia untuk molekul yang sedang dipelajari, hasil struktur dari perhitungan mekanika molekuler akan lebih mendekati struktur yang ditentukan secara eksperimen dibandingkan teknik kimia komputasi lainnya. Karena itu, metode ini merupakan pilihan yang baik ketika kajian geometri molekul dilakukan.

Kelemahan:

Kelemahan utama mekanika molekuler, dan ini merupakan kelemahan yang serius, adalah tidak tersedianya parameter untuk banyak jenis senyawa. Sekitar 80% senyawa yang diketahui tidak memiliki parameter yang tersedia. Hal ini sangat membatasi wilayah penerapan metode tersebut. Selain itu, karena elektron dan orbital tidak digunakan di dalam metode ini, kita tidak dapat mempelajari reaksi kimia atau memprediksi reaktivitas molekul. Metode lain yang memerlukan biaya komputasi lebih besar harus digunakan untuk mempelajari sifat-sifat tersebut.

Aspek Fundamental:

Pandangan mekanika molekuler terhadap suatu molekul menggambarkan bola-bola dengan massa berbeda (atom) yang dihubungkan oleh berbagai pegas (ikatan kimia). Jika kita dapat menemukan koordinat semua atom pada tempat ketika semua pegas berada pada panjang kesetimbangannya, keadaan ini seharusnya bersesuaian dengan keadaan energi terendah molekul. Perilaku dinamis molekul juga dapat dihitung melalui penerapan hukum-hukum mekanika klasik.

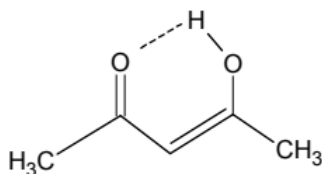
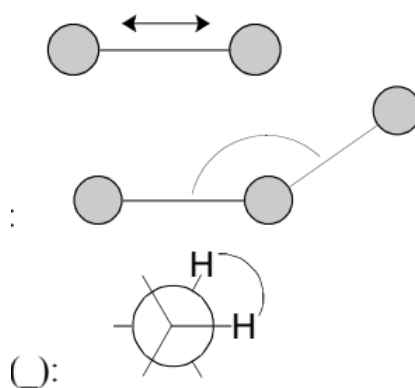
Dalam molekul nyata, terdapat gaya-gaya lain selain gaya antara atom-atom yang berikatan. Muatan dapat hadir sehingga dapat saling tolak atau tarik. Tolakan antara atom-atom tak berikatan yang berdekatan di ruang juga dapat terjadi. Gaya-gaya ini dapat bertindak mengubah sudut ikatan atau menyebabkan

pelintiran di sekitar ikatan tunggal. Untuk mendeskripsikan energi sistem, kita harus memperhitungkan semua jenis interaksi berbeda yang berlaku. Jumlah energi dari berbagai komponen ini merupakan dasar suatu medan gaya. Medan gaya memungkinkan perhitungan semua gaya pada sistem, yang pada gilirannya memberikan energi sistem.

Untuk membuat suatu medan gaya, kita memerlukan persamaan matematika untuk setiap suku energi serta parameter (konstanta) yang diperlukan untuk persamaan tersebut. Sebagai contoh, jika kita menggunakan pegas untuk merepresentasikan ikatan kimia antaratom, kita perlu mengetahui kekuatan setiap pegas (disebut konstanta pegas) dan jarak kesetimbangan antaratom untuk setiap jenis ikatan yang ada. Ikatan C-N akan mempunyai konstanta pegas dan jarak kesetimbangan yang berbeda dari ikatan O-H. Dengan demikian, medan gaya ini memuat jumlah persamaan dan parameter yang sangat besar. Persamaan berasal dari fisika klasik, sedangkan parameter berasal dari data eksperimen atau dari perhitungan mekanika kuantum tingkat lebih tinggi, yang akan dibahas pada bab-bab berikutnya.

Beberapa suku energi yang perlu diperhitungkan adalah:

1. Peregangan ikatan (l).
2. Pembengkokan sudut ikatan (θ).
3. Rotasi sudut dihedral (ϕ).
4. Gaya van der Waals.
5. Ikatan hidrogen.
6. Interaksi elektrostatik.



Ilustrasi sumber: jenis-jenis suku energi dalam mekanika molekuler.

Karena mekanika molekuler memandang ikatan kimia sebagai pegas, kita menggunakan persamaan dari fisika yang disebut pendekatan osilator harmonik untuk mendeskripsikan perilaku ini:

$$E_{\text{stretch}} = (k_s / 2)(l - l_0)^2$$

k_s = konstanta pegas; l_0 = panjang ikatan kesetimbangan

Pembengkokan sudut ikatan diperlakukan dengan persamaan yang serupa:

$$E_{\theta} = (k_{\theta} / 2)(\theta - \theta_0)^2$$

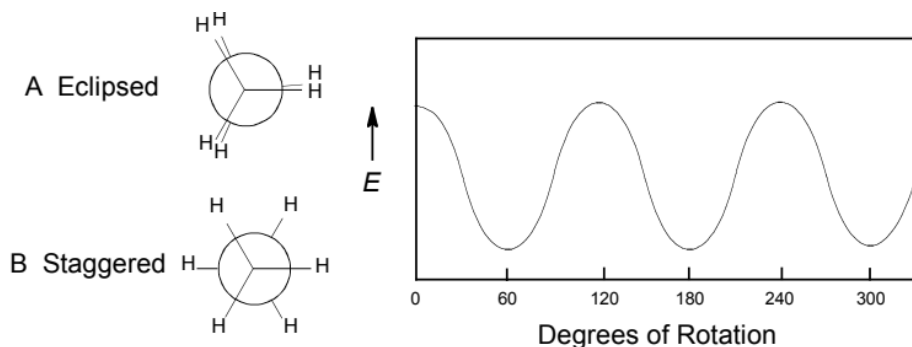
k_{θ} = konstanta gaya pegas; θ_0 = sudut ikatan kesetimbangan

Rotasi sekitar ikatan tunggal (torsion) mengubah sudut dihedral (φ) dan melibatkan jumlah fungsi periodik. Ketika sudut dihedral berubah dari 0° hingga 360° , profil energi akan mulai mengulang dirinya.

$$E_{\text{torsion}} = 1/2 V_1(1 + \cos \varphi) + 1/2 V_2(1 + \cos 2\varphi) + 1/2 V_3(1 + \cos 3\varphi) + \dots?$$

V_n = konstanta gaya dihedral; n = periodisitas; φ = sudut dihedral

Contoh ditunjukkan di bawah ini dengan rotasi sekitar ikatan C-C pada etana. Sudut dihedral eclipsed dianggap sebagai 0° , dan bentuk staggered dengan penurunan desakan sterik antara atom H terjadi pada 60° :



Rotasi ikatan C-C pada etana dan profil energi torsinya.

Atom netral mengalami gaya tarik van der Waals, atau gaya dispersi, pada jarak jauh. Pada jarak lebih pendek, awan elektron atom akan mulai saling menolak (tolakan Pauli). Kedua efek ini dimodelkan menggunakan potensial Lennard-Jones, atau potensial “6-12”:

$$E_{\text{vdW}} = A/r^{12} - B/r^6$$

A = suku tolakan; B = suku tarikan

Ikatan hidrogen sering ditangani dalam suku van der Waals dan elektrostatik, tetapi kadang-kadang ditempatkan dalam suku tersendiri. Potensial “10-12” ini meluruh lebih cepat terhadap jarak:

$$E_{\text{HB}} = C/r^{12} - D/r^{10}$$

Interaksi elektrostatik didasarkan pada Hukum Coulomb:

$$E_{\text{electro}} = q_a q_b / (\epsilon_{\text{ab}} r_{\text{ab}})$$

q_n = muatan parsial atom; ϵ = konstanta dielektrik; r = jarak antaratom

Apa yang disebut energi sterik, atau energi potensial total, sistem diberikan oleh penjumlahan semua suku energi:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{stretch}} + E_{\theta} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{HB}} + E_{\text{electro}}$$

Parameter medan gaya dalam semua persamaan di atas biasanya ditentukan untuk satu set contoh molekul yang semuanya sejenis. Untuk memperoleh hasil yang baik dari perhitungan mekanika molekuler, molekul yang menjadi perhatian sebaiknya serupa dengan molekul yang digunakan dalam prosedur parameterisasi. Beberapa medan gaya dikembangkan untuk molekul organik kecil, sedangkan yang lain lebih cocok diterapkan pada protein, oksida padatan, atau molekul anorganik.

Aplikasi:

Sebagaimana dibahas di atas, aplikasi mekanika molekuler bergantung pada medan gaya yang tersedia. North Carolina High School Computational Chemistry Server menggunakan program bernama Tinker untuk melakukan perhitungan mekanika molekuler. Program ini mencakup medan gaya MM2, MM3, dan OPLS-AA. Medan gaya MM2 dan MM3 dirancang untuk digunakan pada molekul organik, meskipun beberapa parameter disertakan untuk unsur “nonorganik” seperti Fe, Ni, dan Co. Metode MM3 dibuat untuk mengatasi beberapa masalah yang tampak pada metode MM2. Beberapa masalah tersebut meliputi tolakan H-H tak berikatan yang terlalu besar, perbedaan energi yang tidak akurat pada beberapa sudut dihedral, dan kesulitan menangani senyawa dengan cincin kecil (3 atau 4 anggota). Ketika dikembangkan, penekanan MM2 dan MM3 adalah memodelkan struktur, frekuensi vibrasi (misalnya spektrum inframerah), energi konformasi dan penghalang energi, serta kalor pembentukan molekul individual.

Dalam situasi laboratorium ketika siswa melakukan perhitungan pada molekul organik, kecepatan mekanika molekuler yang dipadukan dengan parameter struktural yang sangat baik melalui proses optimasi geometri menjadikan metode MM2 dan MM3 sangat menarik untuk aplikasi ini. Siswa juga dapat menyelidiki perubahan energi konformasi suatu molekul ketika ikatan tunggal diputar. Energi yang dilaporkan oleh program tidak dirujuk secara eksternal; artinya, tidak ada “nol” energi yang seragam yang digunakan untuk mengkalibrasi semua hasil perhitungan. Perbandingan hasil energi antara molekul yang berbeda kemungkinan besar tidak bekerja dengan baik, walaupun melihat perbedaan energi konformasi pada molekul yang sama dapat memberikan informasi yang berguna.

Medan gaya OPLS-AA dirancang untuk memodelkan molekul organik dengan penekanan pada protein dan simulasi fase terkondensasi (cair atau padat). Berbeda dengan metode MM2 dan MM3, OPLS-AA juga dapat digunakan untuk memodelkan interaksi antarmolekul (antara molekul) maupun intramolekul (di dalam molekul yang sama). Karena itu, OPLS-AA lebih baik untuk pemodelan fase terkondensasi ketika interaksi antarmolekul menjadi lebih penting.

Metode mekanika molekuler digunakan secara luas untuk mempelajari interaksi dalam sistem biomolekuler karena biaya komputasinya rendah. Namun, sebelum tugas semacam itu dilakukan, penting dicatat bahwa waktu komputasi yang diperlukan untuk perhitungan ini meningkat mendekati N^2 , dengan N adalah jumlah atom dalam molekul. Kecepatan perhitungan untuk molekul organik kecil dengan beberapa lusin atom akan sangat berbeda dari protein kecil yang dapat memiliki beberapa ribu atom. Perhitungan pada biomolekul besar memerlukan mesin multiprosesor agar proses dapat dipercepat. Bahkan dengan perangkat keras yang tepat, perhitungan seperti itu dapat memerlukan beberapa hari!

Aplikasi khas mekanika molekuler adalah memahami interaksi antara molekul obat potensial dan situs tempat molekul itu berinteraksi, biasanya pada protein. Perubahan dapat dibuat pada struktur suatu molekul untuk melihat apakah interaksi yang lebih kuat dengan situs target dihasilkan. Ini merupakan aspek esensial dari desain obat, dan perusahaan farmasi menghabiskan banyak waktu dan biaya untuk pemodelan komputasi interaksi-interaksi ini.

Akhirnya, pengguna harus memutuskan sendiri metode mana yang digunakan untuk suatu aplikasi tertentu. Perbandingan hasil struktur untuk molekul yang sama yang diperoleh menggunakan MM2, MM3, dan OPLS-AA akan menjadi upaya yang bernilai, terutama jika hasil eksperimen yang sebenarnya tersedia. Setelah beberapa latihan menggunakan berbagai metode dengan molekul yang berbeda, pilihan metode yang digunakan dalam situasi tertentu akan menjadi lebih jelas.

Metode Mekanika Molekuler:

Baik himpunan parameter MM2 maupun MM3, yang dikembangkan oleh kelompok Allinger di University of Georgia, ditargetkan pada molekul organik kecil dengan beragam gugus fungsi, dan telah digunakan secara luas selama lebih dari dua puluh tahun. Program-program ini diparameterisasi untuk memberikan geometri keadaan dasar yang akurat. Di antara berbagai metode komputasi, mekanika molekuler menyediakan data geometri “terbaik” yang sesuai baik dengan geometri yang ditentukan secara eksperimen. Bahkan, mekanika molekuler sering digunakan terlebih dahulu untuk menghitung geometri teroptimasi suatu molekul sebelum jenis perhitungan lain dilakukan. Hal ini dilakukan agar geometri molekul yang menjadi dasar perhitungan sedekat mungkin dengan geometri eksperimen. Jika perhitungan dan eksperimen dilakukan pada molekul dengan geometri yang sama, hasil perhitungan dan eksperimen seharusnya dapat dibandingkan secara langsung.

Himpunan parameter OPLS/AA (Optimized Potential for Liquid Simulations/All Atom) dikembangkan oleh kelompok Jorgensen di Yale University dan dioptimasi agar sesuai dengan sifat-sifat eksperimen cairan, seperti kalor penguapan dan densitas.

Perangkat Lunak Mekanika Molekuler:

Program pemodelan molekul TINKER yang tersedia pada North Carolina High School Computational Chemistry Server mencakup MM2, MM3, dan OPLS/AA. TINKER juga memiliki kemampuan untuk menggunakan himpunan parameter umum lain seperti AMBER, CHARMM, dan AMOEBA, yang semuanya tersedia secara komersial.

Keunggulan:

Kecepatan komputasi mekanika molekuler menjadikan metode ini satu-satunya metode yang layak untuk kajian molekul besar atau material padatan dengan ribuan atom. Perhitungan pada sistem besar ditangani dengan perangkat keras yang sesuai, biasanya mesin multiprosesor kelas tinggi. Medan gaya tersedia untuk berbagai molekul yang menjadi perhatian.

Kelemahan:

Untuk melakukan perhitungan mekanika molekuler, kita harus memiliki parameter yang diperlukan untuk molekul yang dikaji. Parameter tersebut terdiri dari himpunan berbagai konstanta dari persamaan yang dibahas sebelumnya. Memiliki semua konstanta yang diperlukan untuk setiap molekul yang mungkin ingin kita pelajari ternyata sangat tidak mungkin. Untuk memahami masalah parameter ini, mari lakukan perhitungan kasar dan lihat berapa banyak parameter yang mungkin kita perlukan.

Unsur-unsur yang paling sering muncul dalam molekul khas adalah bagian dari Tabel Periodik yang mencakup semua unsur sampai Krypton (nomor atom 36). Dengan mengeluarkan gas mulia (He, Ne, Ar, dan Kr), mari kita andaikan bahwa setiap dari 32 unsur yang tersisa dapat membentuk ikatan dengan setiap unsur lain dan bahwa setiap unsur juga dapat membentuk ikatan dengan atom lain dari jenis yang sama. Jadi, dengan 32 unsur kita akan memiliki:

$$[32(32+1)]/2 = 528$$

Kita akan memerlukan 528 konstanta pegas untuk menangani semua ikatan tunggal antara 32 unsur ini. Tentu saja, kita juga mungkin memiliki ikatan rangkap antarunsur. Salah satu cara melihat hal ini adalah mempertimbangkan hibridisasi atom yang berbeda (sp^3 , sp^2 , sp) untuk ikatan tunggal, rangkap dua, dan rangkap tiga antara setiap 32 unsur kita. Sekarang kita mempunyai 96 jenis unsur yang berbeda, yang akan menghasilkan:

$$[96(96+1)]/2 = 4656$$

Untuk menangani semua ikatan akan diperlukan 4656 konstanta pegas yang berbeda! Kita juga perlu mengetahui panjang ikatan kesetimbangan (l_0) untuk masing-masing ikatan tersebut, sehingga totalnya menjadi 9312 parameter. Jika kita memasukkan hal-hal lain yang perlu diketahui, seperti nilai k_θ dan θ_0 untuk setiap kemungkinan sudut ikatan, berbagai konstanta gaya sudut dihedral (nilai V_n), nilai A dan B untuk gaya van der Waals, nilai C dan D untuk gaya ikatan hidrogen, nilai muatan atom (q_n), dan nilai

konstanta dielektrik (ϵ_{ab}) untuk interaksi elektrostatik bagi setiap kemungkinan jenis ikatan, dan seterusnya, kita akan memerlukan parameter pada orde 10^7 (10 juta)! Dan ingat bahwa dalam perkiraan ini kita telah mengeluarkan sekitar 70 unsur lain dari Tabel Periodik.

Tugas menentukan begitu banyak parameter secara eksperimen (atau menggunakan teori untuk menghitungnya) sangat berat, paling tidak dapat dikatakan demikian. Berbagai pendekatan dibuat agar masalahnya menjadi dapat ditangani. Pendekatan sederhana adalah menetapkan batas jarak tertentu untuk suku-suku yang melibatkan r . Cara lain adalah membatasi jumlah unsur yang dimasukkan ke dalam medan gaya tertentu, sebagaimana dibahas sebelumnya. Protein sering disimulasikan melalui model “bead” yang merepresentasikan setiap asam amino menggunakan dua hingga empat partikel, bukan atom individual. Bahkan dengan pendekatan-pendekatan ini, sekitar 80% dari seluruh molekul yang diketahui tidak mempunyai parameter yang memadai untuk perhitungan mekanika molekuler.

Kelemahan lain dari metode ini adalah ketidakmampuannya memodelkan hal-hal tertentu yang menjadi perhatian kimiawan, seperti reaksi kimia. Pendekatan osilator harmonik memungkinkan ikatan meregang dan memampat, tetapi tidak memutuskan dan membentuk kembali ikatan baru. Selain itu, karena kita tidak memiliki elektron dan orbital dalam model, kita juga tidak dapat menggunakan mekanika molekuler untuk memprediksi reaktivitas.

BAB 7: METODE AB INITIO

Catatan Utama:

Dasar-dasar Ab Initio:

Ab initio adalah istilah Latin untuk “dari prinsip pertama”, atau “dari awal”. Dalam metode ab initio, 100% model dilakukan secara matematis, terutama berdasarkan persamaan Schrödinger. Dengan menggunakan beberapa konstanta, seperti kecepatan cahaya dan konstanta Planck, serta massa elektron dan inti, kita dapat menggunakan metode ab initio untuk menghitung berbagai macam sifat.

Metode Ab Initio:

Tujuan utama dalam penggunaan metode ab initio adalah memilih apa yang dikenal sebagai kimia model. Kimia model mendeskripsikan pendekatan matematis untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger bagi molekul apa pun. Dalam memilih kimia model, seseorang mengusulkan tingkat teori (seperti metode Hartree-Fock) dan himpunan basis (yang telah dijelaskan sebelumnya). Pada tingkat paling dasar, metode ab initio menyatakan bahwa jika seseorang mengetahui struktur molekul, maka ia seharusnya mampu melakukan perhitungan lengkap terhadap molekul tersebut sepenuhnya dari prinsip-prinsip matematis.

Aplikasi Metode Ab Initio:

Dari matematika metode ab initio, secara teoritis mungkin - tetapi sering kali sulit secara praktis - untuk menentukan sepenuhnya segala sesuatu yang mungkin ingin kita ketahui tentang suatu molekul. Sebagai contoh, kita dapat menentukan energi molekul, frekuensi vibrasinya, sifat-sifat termodinamikanya, dan nilai orbital molekulnya, untuk menyebut beberapa saja. Kemampuan kita untuk mendeskripsikan sistem molekuler secara lengkap dibatasi oleh daya komputasi yang tersedia pada titik sejarah ini, serta kebutuhan kita selanjutnya untuk menggunakan pendekatan agar kompleksitas komputasi berkurang.

Perangkat Lunak Ab Initio:

Sebagian besar paket perangkat lunak yang tersedia saat ini memiliki kemampuan melakukan perhitungan ab initio. Paket komersial Gaussian (dari Gaussian, Inc.) dianggap oleh banyak orang sebagai “standar industri”, meskipun paket lain (seperti Spartan, CAChe, HyperChem, dan lainnya) menantang Gaussian dalam kinerja komputasi, harga, dan penggunaan oleh komunitas riset. Namun, Gaussian masih menjadi tolok ukur yang digunakan untuk menilai semua kode ab initio lainnya.

Keunggulan:

Keunggulan utama metode ab initio adalah akurasi perhitungan yang dilakukan. Sejauh seorang kimiawan perlu mengetahui suatu sifat yang paling akurat sesuai dengan data eksperimen, atau yang paling mendekati prediksi teoretis, metode ab initio dipilih. Secara fundamental, ab initio adalah metode yang paling akurat dan presisi dari semua metode yang saat ini tersedia dalam pemodelan molekul.

Kelemahan:

Metode ab initio saat ini hanya dapat diterapkan pada sistem molekuler kecil. Sebagai pedoman umum, sebagian besar kimiawan komputasi menetapkan batas atas penggunaan metode ab initio sekitar 50 atom. Batas atas ini hampir sepenuhnya bergantung pada daya komputasi yang dimiliki seseorang. Ketika daya komputasi meningkat (terutama melalui penggunaan superkomputer paralel masif), kita seharusnya dapat semakin mendekati solusi eksak persamaan Schrödinger.

Semakin besar kemajuan yang dibuat ilmu-ilmu fisika, semakin besar pula kecenderungannya memasuki ranah matematika, yang merupakan semacam pusat tempat semuanya berkumpul. Kita bahkan dapat menilai derajat kesempurnaan yang telah dicapai suatu ilmu dari kemudahan ilmu tersebut dapat diajukan kepada perhitungan.

Adolphe Quetelet 1796-1874

Hukum-hukum fisika yang mendasari teori matematika bagi sebagian besar fisika dan seluruh kimia dengan demikian telah sepenuhnya diketahui, dan kesulitannya hanyalah bahwa penerapan eksak hukum-hukum ini mengarah pada persamaan yang terlalu rumit untuk dapat diselesaikan.

P.A.M. Dirac 1902-1984

Barangkali kita tidak jauh dari masa ketika kita akan dapat menyerahkan sebagian besar fenomena kimia kepada perhitungan.

Joseph Louis Gay-Lussac 1778-1850

Dasar-dasar Ab Initio:

Ab initio berasal dari frasa Latin “dari prinsip pertama”, atau lebih sederhana, “dari awal”. Ab initio adalah satu-satunya metode kimia komputasi yang 100% matematis. Berbeda dari metode lain yang kemudian akan didefinisikan dan dijelaskan, metode ab initio tidak menggunakan data eksperimen atau parameter lain untuk mencoba menghitung informasi tentang molekul atau sistem molekuler. Dua kutipan di atas mendeskripsikan ab initio dengan baik: kutipan pertama menyatakan bahwa matematika dapat mendeskripsikan sistem fisik secara “sempurna”, dan hal ini tentu berlaku untuk kimia. Kutipan Dirac menyatakan bahwa (pada 1929, ketika kutipan ini dibuat) kita telah mengetahui semua matematika yang diperlukan untuk mendeskripsikan sistem kimia secara lengkap; satu-satunya masalah adalah (sekali lagi, pada 1929) kita tidak mempunyai cara untuk menyelesaikannya. Ini tidak lagi terjadi pada tahun 2006, kini komputer mampu mencapai kecepatan teraflop (triliunan perhitungan per detik). Dan akhirnya, kutipan Gay-Lussac menjadi semakin nyata setiap hari!

Metode Ab Initio:

Metode ab initio tidak diragukan lagi merupakan metode yang paling akurat sekaligus paling sulit dari semua teknik yang saat ini digunakan dalam bidang pemodelan molekuler. Alasan pentingnya adalah bahwa, tidak seperti metode lain, metode ab initio benar-benar mulai “dari awal”. Berawal hanya dari struktur molekul

dan beberapa konstanta - kecepatan cahaya (c), konstanta Planck (h), massa (m_e), dan muatan (q_e) elektron - seseorang dapat menghitung banyak sifat kimia, memperoleh wawasan tentang reaktivitas suatu molekul, serta “melihat” bentuk dan ukuran orbital molekul. Semua ini mempunyai harga - baik secara kiasan maupun harfiah - sebagaimana dibahas di bawah bagian “Keunggulan” dan “Kelemahan”.

Tidak perlu dikatakan lagi bahwa matematika yang mendasari metode *ab initio* sangat rumit, melibatkan penyelesaian integral, pembentukan dan penyelesaian matriks yang kompleks, serta pembentukan persamaan yang hanya dapat diselesaikan melalui kemampuan komputer untuk melakukan pengulangan. Sebagian besar matematika yang ditemukan dalam metode *ab initio* berada jauh di luar cakupan Panduan ini, meskipun bagi pembaca yang telah menempuh satu tahun kalkulus yang solid, matematika tersebut dapat diakses.

Hal yang penting dipahami oleh semua pengguna adalah konsep kimia model. Kimia model adalah deskripsi matematis lengkap dari perhitungan tertentu. Dalam istilah paling sederhana, kimia model memiliki dua komponen: teori spesifik yang digunakan dan himpunan basis spesifik yang digunakan sebagai titik awal perhitungan.

Teori Hartree-Fock (HF) Medan Konsisten-Diri (SCF):

Terdapat sejumlah teori, dan kita akan mendeskripsikan beberapa di antaranya dalam bacaan ini. Teori paling dasar dari semua teori adalah metode Hartree-Fock, dinamai menurut dua fisikawan (catatan: bukan kimiawan!) yang mengembangkan sistem tersebut. Metode “HF” juga kadang-kadang dikenal sebagai teori “self-consistent field (SCF)”, yang merupakan deskripsi lebih baik tentang apa yang terjadi. Namun, sebagian besar paket perangkat lunak kimia komputasi memberi menu tarik-turun yang bertuliskan “Hartree-Fock” atau “RHF” (restricted Hartree-Fock, berarti semua elektron berpasangan) atau “UHF” (unrestricted Hartree-Fock, berarti terdapat elektron tak berpasangan). Bagaimanapun, perlu diingat bahwa HF dan SCF merujuk pada teori yang sama!

Jadi apa itu teori medan konsisten-diri? Secara matematis, teori ini cukup rumit, tetapi secara konseptual relatif sederhana. Deskripsi proseduralnya adalah sebagai berikut:

1. Mulailah dengan satu set orbital pendekatan (himpunan basis) untuk semua elektron dalam sistem.
2. Pilih satu elektron sebagai elektron awal.
3. Hitung potensial (energi sistem) tempat elektron itu bergerak dengan “membekukan” distribusi semua elektron lain, yaitu memperlakukan distribusi rata-ratanya sebagai satu sumber potensial (“sentrosimetris”).
4. Hitung persamaan Schrödinger untuk elektron yang dipilih, yang menghasilkan orbital baru yang lebih akurat untuk elektron tersebut.
5. Ulangi prosedur untuk semua elektron lain dalam sistem.
6. Satu siklus selesai setelah setiap elektron dievaluasi.
7. Mulailah kembali proses dengan elektron pertama yang dievaluasi, menggunakan orbital yang baru dihitung sebagai titik awal.
8. Lanjutkan proses ini melalui proses iterasi (pengulangan atau siklus) sampai satu lintasan perhitungan tidak lagi mengubah nilai orbital.

9. Nyatakan bahwa perhitungan telah selesai, karena orbital kini dianggap “konsisten-diri”.

Beberapa pengamatan mungkin muncul dalam pikiran (dan jika tidak, Anda tidak perlu khawatir!). Jika Anda belum membaca bab tentang Matematika, Anda mungkin perlu mempertimbangkan untuk melakukannya. Dalam prosedur di atas, tidak ada penyebutan inti - itulah pendekatan Born-Oppenheimer. Prosedur tersebut juga berbicara tentang memperlakukan elektron sebagai “rata-rata” - itulah pendekatan Hartree-Fock. Dengan menghitung energi satu elektron yang diukur terhadap semua elektron lain yang digabungkan menjadi satu elektron besar, kita memiliki sistem “tak berkorelasi”. Ketiadaan korelasi elektron ini memasukkan tingkat ketidakakuratan yang cukup besar ke dalam perhitungan kita.

Metode Hartree-Fock, atau SCF, karena itu tidak mencakup korelasi elektron. Keterbatasan ini sedang ditangani melalui pengembangan metode “post-SCF” yang lebih baru, yang memang berupaya memperhitungkan korelasi elektron. Beberapa metode tersebut tercantum di bawah ini:

- Teori perturbasi Møller-Plesset (MP).
- Teori Configuration Interaction (CI).
- Teori Coupled Cluster (CC).

Teori Perturbasi Møller-Plesset:

Teori ini berusaha memasukkan korelasi elektron, metode pertama dari beberapa metode yang bekerja untuk menghilangkan kekurangan dari metode Hartree-Fock. Namanya berasal dari dasar metode tersebut: dalam sistem molekuler, elektron “diperturbasi”, atau dipindahkan dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi, kemudian dibiarkan kembali turun ke keadaan dasar.

- hitung fungsi gelombang HF (elektron dalam keadaan dasar)
- pindahkan beberapa elektron ke keadaan tereksitasi
- hitung fungsi gelombang elektron dalam keadaan tereksitasi
- campurkan keadaan dasar dan keadaan tereksitasi bersama-sama

Terdapat beberapa tingkat teori MP, yang ditunjukkan oleh angka setelah singkatan “MP”, seperti MP2, MP3, dan seterusnya. Referensi sering menunjukkan semua metode ini dengan notasi “MP(n)”.

Teori Configuration Interaction (CI):

Teori CI memiliki landasan yang serupa, tetapi secara matematis berbeda, dari metode MP. Dalam metode ini, suatu orbital elektron terisi - yaitu orbital yang menampung elektron - diganti dengan orbital “virtual”, istilah lain untuk orbital tak terisi. Anda mungkin mengingat bahwa kita telah banyak menyederhanakan rincian matematika. Kita menyebutkan, misalnya, perlunya matriks yang sangat rumit, yaitu kolom dan baris angka dan/atau persamaan. Salah satu operasi yang dapat dilakukan pada matriks adalah mencari determinannya. Dalam metode Hartree-Fock, seluruh fungsi gelombang direpresentasikan oleh satu determinan, yang ditunjukkan dalam matematika di sebelah kanan. Dalam teori CI, determinan lain dibentuk dari orbital-orbital virtual ini untuk memperluas determinan yang ditemukan dalam determinan Hartree-Fock.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(1) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} = |\phi_1 \quad \phi_2 \quad \cdots$$

Representasi determinan fungsi gelombang pada metode Hartree-Fock/CI.

Dalam teori CI, jika kita mengganti satu orbital elektron terisi dengan satu orbital virtual, kita menyebutnya “substitusi tunggal”, dan menggunakan notasi CIS. Demikian pula, mengganti dua orbital terisi dengan dua orbital virtual disebut substitusi ganda, sehingga ditunjukkan dengan istilah CID. Mengapa tidak mengganti semua orbital terisi dengan orbital virtual, yang akan kita beri label “Full CI”? Sebagaimana dapat Anda tentukan, penggunaan metode Full CI sangat tidak praktis tanpa superkomputer yang sangat kuat untuk mempelajari molekul yang sangat kecil. Penggunaan substitusi tunggal, ganda, tripel, dan kuadruple merupakan pengakuan terhadap hampir mustahilnya menggunakan tingkat teori full CI.

Masalah dalam melakukan substitusi ini adalah bahwa metode tersebut bekerja cukup buruk dalam mempertahankan konsistensi ukuran. Ini merupakan persyaratan bagi model teoretis apa pun. Persyaratan ini menyatakan bahwa jumlah galat dalam perhitungan seharusnya meningkat sebanding dengan ukuran molekul. Cara lain untuk mendeskripsikan konsistensi ukuran adalah bahwa kita dapat menghitung energi dua molekul yang tidak berinteraksi dengan menjumlahkan energi masing-masing molekul yang dihitung secara terpisah. Molekul-molekul tersebut tidak berinteraksi karena jaraknya yang besar satu sama lain.

Teori Coupled Cluster:

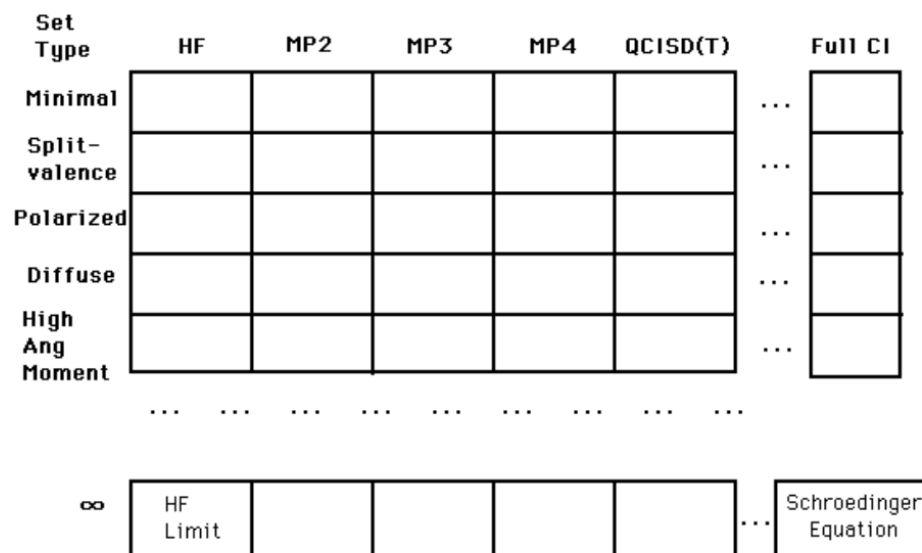
Metode CC adalah yang paling maju dari kelompok teori saat ini. Anda dapat mengenali teori coupled cluster melalui sistem notasi seperti CCSD(T), dan metode ini tersedia pada NC High School Computational Chemistry server dengan menggunakan paket perangkat lunak Gaussian. Dalam sistem notasi ini, “CC” merujuk pada coupled cluster. Pada contoh di atas, “SD” merujuk pada penggunaan kombinasi perhitungan elektron tereksitasi tunggal dan ganda. “T” dalam tanda kurung menyatakan bahwa metode tersebut juga mencakup orbital virtual tripel, yang berasal dari perangkat matematika teori perturbasi Møller-Plesset. Pada Computational Chemistry server di Shodor, Gaussian dan GAMESS menawarkan CCSD maupun CCSD(T).

Hal ini membawa kita kembali pada deskripsi kita tentang kimia model. Sebagaimana dinyatakan sebelumnya, kimia model memberikan deskripsi matematis lengkap tentang bagaimana suatu perhitungan dilakukan. Kimia model terdiri dari pilihan teori dan pilihan himpunan basis pendukung, yaitu angka-angka yang digunakan untuk memulai deskripsi orbital elektron. Jika, misalnya, kita memilih melakukan perhitungan dengan teori Hartree-Fock/SCF dan himpunan basis 6-31G*, kita akan menuliskan kimia model kita sebagai berikut:

HF/6-31G*

Perhitungan kita meningkat jika kita menggunakan teori yang lebih kuat - seperti salah satu metode korelasi elektron, atau metode post-SCF - dan himpunan basis yang lebih kuat, seperti himpunan basis triple valence, terpolarisasi, dan difus seperti 6-311+G(p,d). Jika memungkinkan memilih teori yang benar-benar terbaik dan himpunan basis paling kuat, kita akan mencapai solusi eksak persamaan Schrödinger! Namun, kita masih jauh dari tujuan tersebut. Bahkan, solusi analitik eksak persamaan Schrödinger dianggap oleh banyak orang sebagai salah satu wilayah “Holy Grail” dalam kimia modern.

Bagan di bawah ini membantu memberi pembaca gambaran tentang berbagai kimia model dan hubungannya dengan solusi eksak persamaan Schrödinger. Setiap kotak pada kisi merepresentasikan kimia model yang unik. Diskontinuitas pada bagan menyiratkan bahwa masih ada kimia model baru yang belum ditemukan!



Bagan hubungan teori, himpunan basis, korelasi elektron, dan solusi persamaan Schrödinger.

Aplikasi Metode Ab Initio:

Metode ab initio merupakan metode penentuan struktur elektron yang paling esensial. Karena itu, hasil utama dari perhitungan ab initio adalah energi molekul. Energi molekul diukur dalam satuan yang dikenal sebagai “Hartree”, dinamai untuk menghormati fisikawan tersebut. Ini bukan istilah yang akrab bagi sebagian besar kimiawan atau mahasiswa kimia, tetapi satuan kilojoule per mol (kJ/mol) atau kilokalori per mol (kcal/mol) seharusnya akrab. Satu Hartree setara dengan 2625,5 kJ/mol atau 627,51 kcal/mol. Satu Hartree juga setara dengan 27,212 elektron-volt (eV), istilah energi lain yang lebih akrab.

Atom mempunyai energi internal yang bergantung pada jumlah elektron dan tingkat energi yang ditempatinya. Ketika atom berikatan membentuk molekul, ikatan itu mengubah energi dan orbital yang ditempati oleh elektron. Diagram di sebelah kanan adalah diagram orbital molekul, yang disusun untuk molekul oksigen (O₂).

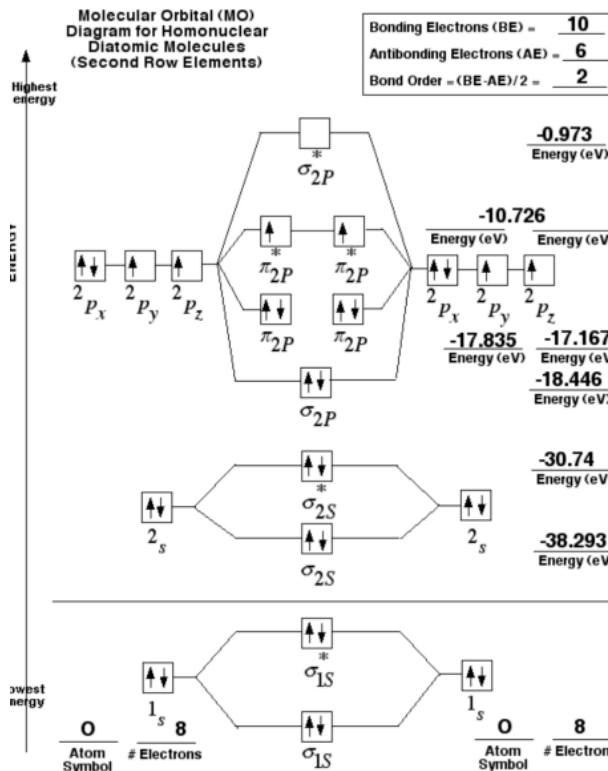


Diagram orbital molekul untuk O₂ dari dokumen sumber.

Dimulai dari sebelah kiri, kita menunjukkan bahwa atom oksigen memiliki 8 elektron, dan kita dapat menunjukkan posisinya dengan notasi konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^4$. Diagram tersebut memperlihatkan secara grafis penempatan 8 elektron tersebut. Perhatikan bahwa kita menggunakan panah ke atas dan ke bawah untuk merepresentasikan elektron. Arah panah menunjukkan bahwa elektron memiliki spin, spin naik dan spin turun. Ini adalah elektron berpasangan. Masing-masing elektron memiliki nilai energi, bergantung pada tingkat energi orbital atom yang ditematinya. Kotak merepresentasikan orbital atom, atau AO. Perhatikan bahwa orbital atom 1s berada pada tingkat energi paling rendah dan paling stabil. Ketika kita bergerak naik ke AO 2s dan 2p, tingkat energinya meningkat.

Di sisi kanan diagram, kita menunjukkan konfigurasi yang sama persis untuk atom oksigen kedua. Sekarang, apa yang terjadi ketika dua atom oksigen berikatan membentuk oksigen molekuler, O₂. (Sebagai catatan: oksigen atomik cukup toksik, sedangkan oksigen diatomik sangat diperlukan!). Elektron akan bergerak ke orbital molekul, atau MO. Dimulai dari bagian bawah, satu elektron dari atom oksigen pertama akan bergerak ke orbital molekul σ_{1s} , dan satu elektron dari oksigen kedua bergerak untuk bergabung dengannya. Dua elektron berikutnya bergerak ke orbital σ_{1s}^* . Ketika kita bergerak naik pada diagram, pemasangan ini terus terjadi, setidaknya sampai kita mencapai tingkat “p”. Pada tingkat ini, kita memiliki 8 elektron atomik. Dua dari elektron itu masuk ke orbital molekul σ_{2p} , dan empat berikutnya masuk ke MO π_{2p} . Dua elektron terakhir masuk ke orbital MO π_{2p} . Anda harus mencatat bahwa elektron-elektron ini tidak berpasangan. Karena itu, molekul oksigen memiliki karakteristik yang dikenal sebagai paramagnetisme, dalam kasus ini, diamagnetisme.

Diagram tersebut juga menunjukkan perkiraan tingkat energi, dalam elektron-volt (eV), untuk setiap orbital molekuler (MO). Sebagai contoh, MO σ_{2s} memiliki nilai energi -38,293 elektron-volt. Ketika kita bergerak naik pada diagram, perhatikan bahwa nilai energinya menjadi lebih tinggi (angka negatif yang lebih kecil). Ada juga makna dalam penggunaan notasi tanda bintang *. Setiap orbital molekuler yang tidak memiliki tanda bintang dikenal sebagai orbital ikatan, sedangkan yang ditandai dengan tanda bintang adalah orbital anti-ikatan. Jika kita menghitung jumlah elektron dalam orbital ikatan (10), mengurangkan darinya jumlah elektron dalam orbital anti-ikatan (6), dan membagi angka itu dengan 2 (4/2), kita memperoleh orde ikatan. Dalam kasus ini, hal tersebut menunjukkan bahwa oksigen molekuler memiliki dua atom oksigen yang dihubungkan dengan ikatan rangkap dua.

Perlu dicatat bahwa MO adalah konstruksi matematis dan tidak benar-benar ada! Namun, MO merupakan model yang berguna. MO dan konsep terkait (seperti Natural Bond Orders, atau NBO) memberikan kepada peneliti kimia dan mahasiswa kimia cara yang sangat baik untuk memprediksi sifat kimia dan reaktivitas kimia. Mengingat bahwa MO adalah representasi matematis, dan bukan realitas fisik, merupakan hal yang baik untuk dilakukan.

Perangkat Lunak Ab Initio:

Metode ab initio, termasuk metode Hartree-Fock (SCF) dan post-Hartree-Fock (post-SCF), ditemukan dalam hampir semua paket perangkat lunak komersial dan bebas. Dari paket perangkat lunak yang tercantum di bawah ini, North Carolina High School Computational Chemistry server menyediakan akses ke dua di antaranya - GAMESS (US) dan Gaussian. [Catatan: paket perangkat lunak NWChem juga telah dipasang, tetapi belum diaktifkan saat ini]. Perhatikan bahwa beberapa program, seperti GAMESS dan Gaussian, juga dapat melakukan perhitungan semiempiris dan, dalam kasus Gaussian, perhitungan mekanika molekuler. Namun, perhitungan ab initio umum dijumpai pada sebagian besar paket perangkat lunak pemodelan molekuler.

Package	Molecular Mechanics	Semi-Empirical	Hartree-Fock	Post-Hartree-Fc methods
ACES	N	N	Y	Y
CADPAC	N	N	Y	Y
COLUMBUS	N	N	Y	Y
DALTON	N	N	Y	Y
GAUSSIAN	Y	Y	Y	Y
GAMESS (UK)	N	Y	Y	Y
GAMESS (US)	N	Y	Y	Y
JAGUAR	Y	N	Y	Y
MOLCAS	Y	Y	Y	Y
MOLPRO	N	N	Y	Y
MPQC	N	N	Y	Y
NWChem	Y	N	Y	Y
PLATO	Y	N	N	N
PQS	Y	Y	Y	Y
PSI	N	N	Y	Y
TURBOMOLE	N	N	Y	Y
Q-Chem	N	N	Y	Y

Tabel perangkat lunak ab initio pada dokumen sumber.

Pada North Carolina High School Computational Chemistry server, pengguna memiliki akses ke teori ab initio berikut:

- Hartree-Fock
- Møller-Plesset 2
- Møller-Plesset 4
- CCSD
- CCSD(T)

Jika kebutuhan muncul, lebih banyak teori akan ditambahkan ke menu tarik-turun. Pilihan yang tersedia memberikan kepada pendidik dan peneliti siswa variasi yang cukup untuk mengeksplorasi berbagai efek dari model matematika yang sangat berbeda ini. Pada saat tulisan ini dibuat (musim panas 2006), himpunan basis ab initio berikut tersedia:

- STO-3G
- 3-21G
- 6-31G(d)
- 6-311+G(d,p)

Sekali lagi, pilihan ini disediakan untuk memberi pengguna sampel yang baik, tetapi tidak berlebihan, dari himpunan basis yang sangat berbeda. Dengan lima pilihan teori dan empat pilihan himpunan basis, pengguna dapat mengeksplorasi secara cukup rinci sejumlah kimia model yang berbeda.

Keunggulan:

Seharusnya jelas bagi pembaca bahwa pemilihan salah satu pendekatan ab initio, yang dikenal sebagai kimia model, memberikan analisis komputasi paling akurat yang mungkin untuk suatu molekul atau sistem molekuler. Sekali lagi, sebagaimana dibahas secara singkat sebelumnya, penggunaan metodologi ini memungkinkan kita, dalam kata-kata Gay-Lussac, untuk “menyerahkan sebagian besar fenomena kimia kepada perhitungan”.

Kelemahan:

Kelemahan metode ini seharusnya tidak terlalu mengejutkan! Kelemahan utamanya adalah bahwa peneliti memiliki keterbatasan signifikan pada ukuran molekul yang dapat ia pelajari. Sebagai kaidah praktis, metode ab initio biasanya terbatas pada molekul dengan 50 atom atau kurang. Bagi ahli biologi, tentu saja ini menyingkirkan kajian protein atau molekul yang penting secara biologis, yang biasanya berukuran ribuan atom.

Bahkan untuk molekul kecil, pengguna harus mempunyai akses ke daya komputasi yang cukup signifikan. Walaupun North Carolina High School Computational Chemistry server adalah perangkat komputasi kelas tinggi, perhitungan yang memiliki lebih dari 20 atom dan menggunakan salah satu metode korelasi elektron akan memerlukan waktu jalan yang diukur dalam jam. Ini bukan hal yang tidak lazim dalam komunitas kimia komputasi. Pendidik dan peneliti siswa yang ingin menjalankan perhitungan sebesar ini perlu meminta akun

riset. Akun kelas, yang dirancang untuk memungkinkan pendidik dan siswa menyelidiki bagaimana server digunakan dan melakukan beberapa perhitungan kecil, tidak menyediakan cukup waktu untuk mengeksplorasi kimia model yang memasukkan salah satu teori yang lebih maju dan/atau salah satu himpunan basis yang lebih canggih.

Bagan di bawah ini menunjukkan apa yang dikenal sebagai uji “benchmark”. Dalam uji ini, kami menjalankan molekul benzena (C_6H_6) menggunakan lima tingkat teori yang berbeda dan empat himpunan basis yang berbeda, sehingga totalnya 20 kimia model yang berbeda dan unik. Tabel menunjukkan jumlah waktu komputasi yang diperlukan (“runtime”) dan energi molekul dalam satuan Hartree. Peninjauan cermat terhadap data ini seharusnya memperlihatkan adanya perubahan signifikan dalam runtime dengan himpunan basis triple-zeta (6-311+G(d,p)), serta peningkatan yang masuk akal dengan himpunan basis “standar” seperti 6-31G ketika kita meningkatkan tingkat korelasi elektron (HF = tanpa korelasi sampai CCSD(T) = korelasi substansial).

RUNTIME (detik)	HF	MP2	MP4	CCSD	CCSD(T)
STO-3G	10.8	13.2	16.6	20.9	25.5
3-21G	11.2	14.5	89.0	96.0	172.0
6-31G	14.8	26.7	599.4	393.9	1064.1
6-311+G(d,p)	67.0	214.0	5581.4	3101.6	8390.8

ENERGI MOLEKUL (dalam Hartree)	HF	MP2	MP4	CCSD	CCSD(T)
STO-3G	-227.8905	-228.2386	-228.3095	-228.3129	-228.3211
3-21G	-229.4171	-229.9361	-229.9960	-229.9781	-230.0000
6-31G	-230.7014	-230.7014	-230.7014	-230.7014	-230.7014
6-311+G(d,p)	-230.7551	-230.7551	-230.7551	-230.7551	-230.7551

BAB 8: METODE SEMIEMPIRIS

Catatan Utama:

Aspek Fundamental:

Metode semiempiris merepresentasikan “jalan tengah” antara hasil yang sebagian besar kualitatif yang tersedia dari mekanika molekuler dan hasil kuantitatif dari metode *ab initio* yang memakan waktu komputasi. Metode semiempiris merupakan pilihan yang baik bagi banyak pengguna, khususnya mereka yang baru mengenal pemodelan molekul, yang kurang tertarik pada hasil numerik berkualitas riset dan lebih tertarik mengembangkan kemampuan menggunakan komputasi untuk memahami struktur, sifat, dan aktivitas.

Metode:

Metode semiempiris menangani masalah keterbatasan perhitungan molekul besar dan lamanya waktu komputasi yang diperlukan dengan metode *ab initio*. Hal itu dilakukan dengan membuat beberapa asumsi besar, termasuk mengabaikan elektron inti (nonvalensi) dan melakukan penyederhanaan besar terhadap matematika. Metode semiempiris menggunakan banyak matematika yang sama seperti yang ditemukan dalam metode Hartree-Fock, tetapi berusaha mengurangi waktu komputasi dengan mengganti sebagian matematika dengan data (dikenal sebagai parameter) yang diturunkan dari data eksperimen dan komputasi. Berbagai jenis metode semiempiris semuanya menggunakan jumlah dan jenis parameter yang berbeda, yang memengaruhi kualitas perhitungan. Istilah semiempiris berasal dari fakta bahwa sebagian perhitungan berasal dari data empiris. Metode semiempiris modern mencakup MNDO, AM1, dan PM3.

Aplikasi:

Metode semiempiris sangat berguna dalam kajian kimia organik serta struktur dan reaksi molekul organik. Metode semiempiris dikembangkan secara khusus untuk bidang kimia ini, dan kimia organik terus menjadi target utama metode ini. Metode semiempiris juga menyediakan bagi peneliti dan siswa cara yang relatif cepat untuk mempelajari struktur dan perilaku molekul, terutama jika dibandingkan dengan metode *ab initio*.

Perangkat Lunak:

Metode semiempiris tertanam dalam sebagian besar paket perangkat lunak kimia komputasi modern, termasuk GAMESS dan Gaussian, yang tersedia pada North Carolina High School Computational Chemistry server. MOPAC, yang juga terdapat pada server, hanya merupakan alat semiempiris dan tidak melakukan perhitungan *ab initio*. MOPAC adalah alat pilihan bagi pengguna yang semata-mata tertarik pada perhitungan semiempiris.

Keunggulan:

Metode semiempiris memungkinkan pengguna memperoleh hasil kualitatif dan kuantitatif pada molekul yang lebih besar daripada yang mungkin dilakukan dengan metode ab initio. Metode ini juga merupakan metode yang sangat baik untuk digunakan dalam kajian molekul organik dan reaksi terkait. Metode semiempiris memberikan hasil yang relatif baik dalam menghitung dan memvisualisasikan orbital molekul.

Kelemahan:

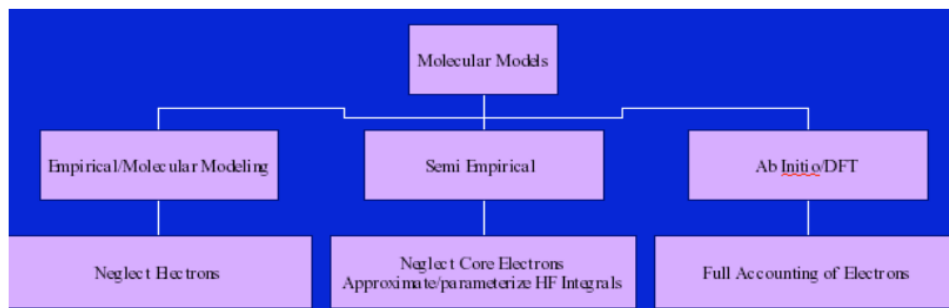
Tidak mungkin menghitung semua molekul dengan metode ini. Ada banyak atom yang tidak memiliki parameter yang sesuai, sehingga molekul yang mengandung atom-atom tersebut tidak dapat digunakan. Untuk beberapa molekul yang telah diparameterisasi, seperti nitrogen, terdapat ketidakakuratan yang telah dikenal dalam perhitungan. Metode semiempiris tidak berperilaku baik terhadap ikatan hidrogen, keadaan transisi, atau molekul dengan atom yang tidak diparameterisasi.

Aspek Fundamental:

Sebagaimana dijelaskan dalam Bab 7, metode ab initio bersifat 100% matematis, yang berarti bahwa semua informasi yang dihasilkan tentang atom, molekul, atau reaksi berasal dari perhitungan mekanika kuantum fundamental (secara khusus, persamaan Schrödinger). Hal ini memerlukan sumber daya komputasi yang signifikan; karena itu, sebagian besar pengguna terbatas pada molekul kecil, biasanya yang terdiri dari kurang dari 100 atom.

Metode semiempiris memberikan kepada pengguna cara untuk mempelajari molekul yang lebih besar. Sesuai namanya, metode semiempiris merupakan kombinasi metode ab initio yang dipadukan dengan penggunaan data dari kajian empiris. Melalui penggunaan beberapa data yang telah dihitung sebelumnya, metode semiempiris memungkinkan pengguna menghasilkan informasi yang relatif standar tentang suatu molekul. Hasil yang diperoleh biasanya kurang akurat dibandingkan metode ab initio, tetapi dihasilkan lebih cepat dan memungkinkan untuk molekul yang lebih besar. Kaidah umum yang lazim adalah bahwa metode ab initio berskala pada laju N^4 dalam hal waktu komputasi (dengan N adalah jumlah fungsi basis), sedangkan metode semiempiris berskala pada laju N^2 .

Gambar di bawah menunjukkan hubungan antara tiga metodologi dasar pemodelan molekul: mekanika molekuler (pemodelan empiris), semiempiris, dan ab initio/density functional theory (DFT). Dalam bab-bab sebelumnya, Panduan ini telah mendeskripsikan mekanika molekuler, yang menggunakan fisika klasik untuk mendeskripsikan gerak inti, seolah-olah inti tersebut dilekatkan pada pegas. Dengan metode ab initio, kita mengasumsikan bahwa inti tidak bergerak (pendekatan Born-Oppenheimer), dan kita berfokus semata-mata pada perilaku elektron. Sebagaimana disarankan oleh gambar ini, metode semiempiris mencoba “membagi perbedaan” antara kedua metodologi tersebut.



Hubungan antara mekanika molekuler, semiempiris, dan ab initio/DFT.

Bagi ilmuwan, pendidik, dan siswa, penggunaan metode semiempiris memberikan cara yang efisien untuk memperoleh informasi kimia yang bermakna dalam waktu relatif singkat, tanpa memberi tuntutan berat pada sumber daya komputasi, terutama dalam sistem bersama/terdistribusi seperti North Carolina High School Computational Chemistry Server.

Metode:

Gambar di atas menunjukkan bagaimana metode semiempiris berbeda dari metode mekanika molekuler dan ab initio. Metode mekanika molekuler sama sekali tidak memperhitungkan elektron, sedangkan metode ab initio bekerja untuk memperhitungkan perilaku elektron secara penuh (sambil pada dasarnya mengabaikan gerak dan pengaruh inti). Gambar di atas menunjukkan bahwa metode semiempiris melakukan dua hal untuk meningkatkan akurasi perhitungan yang dihasilkan oleh metode MM, sambil mengurangi waktu komputasi signifikan yang diperlukan untuk melakukan perhitungan ab initio:

1. Mengabaikan elektron inti.
2. Mengaproksimasi/memparameterisasi integral HF (Hartree-Fock).

Pendekatan besar pertama - mengabaikan elektron inti - mengandung akal sehat kimia tertentu. Sebagai kaidah umum, elektron terluar - elektron valensi - adalah elektron yang memiliki kepentingan kimia khusus. Sebagian besar karakteristik molekul, termasuk reaktivitasnya, berasal dari karakteristik dan perilaku khusus elektron valensi. Dalam metode semiempiris, elektron inti sebenarnya tidak benar-benar diabaikan. Sebaliknya, perhitungannya dimasukkan bersama beberapa perhitungan yang cukup sederhana (dan simplistis) terhadap perilaku inti. Teknik penyederhanaan perhitungan pada elektron inti ini bernilai karena secara signifikan mengurangi waktu komputasi tanpa mengorbankan akurasi secara besar. Sebagai contoh, dalam perhitungan metanol (CH_3OH), perhitungan semiempiris hanya menangani 14 dari total 18 elektron, dengan mengabaikan elektron 1s karbon dan oksigen. Pengguna perlu memahami bahwa sekadar menggabungkan elektron inti dengan inti memerlukan seperangkat pendekatan dan perlakuan tersendiri. Rincian ini berada di luar cakupan Panduan ini.

Penting dan berguna bagi pembaca untuk memahami bahwa metode semiempiris adalah salah satu jenis metode Hartree-Fock, tetapi dengan sebagian perhitungan Hartree-Fock diganti oleh penggunaan data empiris (eksperimental). Dengan demikian, beberapa pendekatan yang digunakan dalam metode HF, seperti pendekatan Born-Oppenheimer dan lainnya yang dibahas pada bab sebelumnya, juga berlaku untuk metode

semiempiris. Salah satu pendekatan utama dalam metode semiempiris, bagaimanapun, adalah pengabaian yang relatif lengkap terhadap apa yang dikenal sebagai integral dua-elektron. Integral ini merupakan representasi matematis dari fakta bahwa dua elektron biasanya menempati satu orbital molekul (misalnya orbital $1s^2$), dan bahwa keduanya memiliki efek tolak-menolak satu sama lain.

Ternyata, dengan menghilangkan integral dua-elektron ini, ukuran perhitungan yang harus dilakukan berkurang dalam jumlah yang substansial. Untuk melakukan hal ini, metode semiempiris menggunakan jenis pendekatan yang dikenal sebagai zero differential overlap, atau ZDO. Metode-metode ini memparameterisasi sebagian perhitungan. Secara khusus, metode semiempiris akan mengganti perhitungan integral dua-elektron dengan data dari data eksperimen spektroskopi. Parameterisasi berarti bahwa data empiris digunakan untuk membuat persamaan atau himpunan data yang disimpan dalam kode komputer dan diakses pada titik yang tepat dalam perhitungan semiempiris.

ZDO sebenarnya merujuk pada keluarga pendekatan, yang dikelompokkan menurut metode lama dan metode baru:

1. Metode lama: metode ini dikembangkan oleh John Pople (yang juga mengembangkan perangkat lunak Gaussian). Dalam kelompok metode ini, data yang dihasilkan oleh perhitungan *ab initio* dianalisis menggunakan berbagai algoritma pencocokan data. Hasil pencocokan data ini disimpan dalam perangkat lunak untuk digunakan selama perhitungan:

- a) CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap. Secara fundamental, metode ini tidak memahami atau peduli bahwa terdapat ikatan antaratom. Metode ini hanya menghitung fungsi gelombang (orbital molekul) berdasarkan jenis atom dan lokasinya. Metode seperti CNDO/2 merupakan varian CNDO.
- b) INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap. Bagian “intermediate” dari metode ini terletak pada fakta bahwa sebagian tolakan elektron-elektron diabaikan, tetapi tidak untuk tolakan yang berpusat pada atom yang sama. Metode INDO tidak memiliki data (parameter) untuk atom dengan nomor atom lebih besar dari 9, sehingga tidak dapat digunakan untuk molekul yang mengandung atom-atom tersebut. MNDO/3 adalah versi metode INDO, yang tidak boleh disamakan dengan MNDO (dijelaskan di bawah).

2. Metode baru: ketiga metode ini menggunakan varian ZDO yang dikenal sebagai Neglect of Differential Diatomic Overlap (NDDO). Dalam metode-metode ini, hasil utama perhitungan adalah bahwa energi akhir dilaporkan sebagai kalor pembentukan (ΔH_f), bukan sebagai energi total dalam satuan Hartree. Metode-metode ini terutama dikaitkan dengan Michael Dewar:

- a) MNDO: Modified Neglect of Differential Overlap. Parameter untuk metode ini berasal dari analisis statistik (pencocokan regresi kuadrat terkecil linear) terhadap entalpi pembentukan dan geometri molekul yang telah dikenal baik. Metode MNDO cenderung melebih-lebihkan gaya tolak-menolak antaratom.
- b) AM1: Austin Method 1 (dinamai berdasarkan University of Texas - Austin). Metode AM1 berupaya mengatasi kelebihan perkiraan gaya tolak-menolak dengan menghitung ulang gaya atom-ke-atom. Hal ini dilakukan dengan mengalikan gaya-gaya tersebut dengan jumlah perhitungan Gaussian STO

(Slater-type orbital). Dalam metode AM1, terdapat sekitar 10 hingga 19 parameter untuk satu atom individual (lihat daftar untuk mengetahui atom mana yang memiliki parameter untuk metode tertentu).

- c) PM3: Parameterization Method 3, dikembangkan oleh J.P. (Jimmy) Stewart pada akhir 1980-an. Angka “3” berasal dari fakta bahwa ini adalah metode NDDO ketiga (setelah MNDO dan AM1). PM3 memuat banyak parameter yang sama seperti AM1, tetapi parameternya diturunkan secara lebih sistematis. Dibandingkan dengan MNDO, parameternya cukup berbeda, tetapi akurasi perhitungannya hampir sama. Metode PM3 memiliki sekitar 18 parameter berbeda untuk setiap atom yang diparameterisasi (11 untuk hidrogen).

Dari ketiga metode tersebut, PM3 adalah yang paling kuat dan paling umum dikutip dalam literatur kimia komputasi.

Aplikasi:

Metode semiempiris dirancang secara khusus untuk sistem organik dan, karena itu, diparameterisasi dengan sangat baik untuk sistem tersebut. Sebagai contoh, seseorang dapat menggunakan metode semiempiris untuk mempelajari reaktivitas sistem organik. Salah satu contohnya adalah reaksi Diels-Alder yang terkenal (setidaknya bagi kimiawan organik!). Reaksi ini dideskripsikan sebagai reaksi antara alkena (senyawa C-H dengan satu ikatan rangkap) dan diena (senyawa C-H dengan dua ikatan rangkap). Alkena disebut dienofil, karena tertarik kepada diena. Kedua senyawa bereaksi membentuk sikloalkena, struktur cincin dengan ikatan rangkap. Reaksi sikloadisi adalah kelas reaksi penting dalam kimia organik. Secara grafis, reaksinya ditunjukkan sebagai berikut:

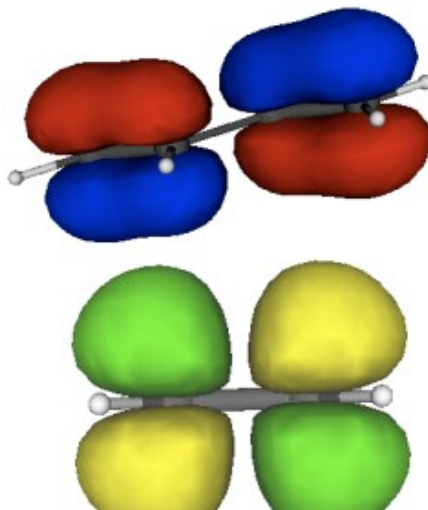


Skema reaksi Diels-Alder pada dokumen sumber.

Dalam reaksi ini, diena adalah butadiena (C_4H_6) dan dienofil adalah etena (C_2H_4). Kedua senyawa tersebut bereaksi membentuk sikloheksena (C_6H_{10}), suatu struktur cincin enam karbon.

Kita dapat melakukan perhitungan semiempiris pada butadiena dan etena, menjalankan perhitungan orbital molekul menggunakan PM3. Hasil grafis ditunjukkan. Gambar bagian atas menunjukkan HOMO (highest occupied molecular orbital) untuk butadiena, dan gambar bagian bawah menunjukkan LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) untuk alkena. Orbital molekul memperlihatkan lobus di atas dan di bawah ikatan rangkap untuk butadiena, dengan biru merepresentasikan bentuk positif fungsi gelombang dan merah merepresentasikan bentuk negatif. Demikian pula, untuk etena kita melihat fungsi gelombang positif (hijau) dan negatif (kuning) di atas dan di bawah bidang simetri molekul. Signifikansi perhitungan ini adalah sebagai

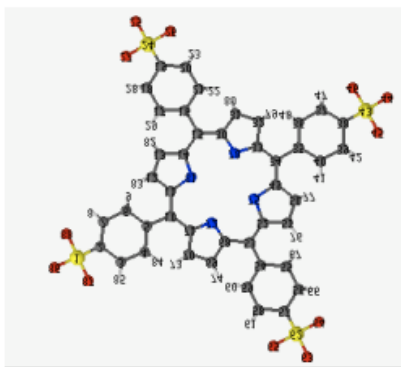
berikut. Teori orbital molekul menyatakan bahwa suatu reaksi terjadi jika terdapat tumpang tindih antara lobus positif HOMO suatu molekul dan lobus positif LUMO suatu molekul, dan juga antara HOMO



Visualisasi HOMO/LUMO pada contoh reaksi Diels-Alder.

negatif dan LUMO negatif. Gambar tersebut menunjukkan adanya potensi tumpang tindih antara biru-hijau dan merah-kuning. Dengan demikian, seseorang dapat memprediksi bahwa terdapat potensi reaksi antara kedua senyawa ini, yang memang terjadi.

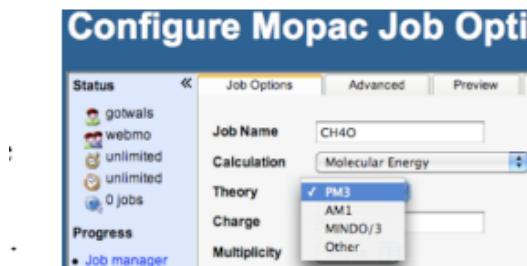
Metode semiempiris juga dapat digunakan untuk molekul yang lebih besar, salah satu keunggulannya (seperti yang dibahas pada bagian yang sesuai). Molekul yang ditunjukkan adalah tetrafenilporfina, suatu molekul rumit yang tersusun dari sejumlah struktur cincin karbon dan nitrogen. Biasanya senyawa ini memiliki atom tembaga(II) di pusat struktur cincin, dan sangat menarik dalam kajian bagaimana logam membentuk kompleks dengan ion logam. Senyawa nitrogen, omong-omong, kadang-kadang memberikan hasil yang dipertanyakan secara kuantitatif dalam metode semiempiris, khususnya dalam penentuan geometri molekul. Metode AM1 kadang-kadang menentukan bahwa molekul nonplanar adalah datar, sedangkan molekul planar memiliki struktur piramidal. Untuk semua metode, bukan hanya semiempiris, “keanehan” matematis ini merupakan bagian dari pekerjaan kimia komputasi.



Struktur tetrafenilporfina dari dokumen sumber.

Perangkat Lunak:

Metode semiempiris ditemukan dalam hampir semua kode perangkat lunak utama. Pada North Carolina High School Computational Chemistry server, metode semiempiris merupakan bagian dari GAMESS dan Gaussian, dan merupakan metode pusat (dan satu-satunya) yang tersedia melalui MOPAC. Tiga Hamiltonian utama semuanya berasal dari keluarga NDDO, dan mencakup PM3 dan AM1. MNDO/3, teknik semiempiris yang lebih awal dan bagian dari keluarga INDO, juga tersedia di MOPAC. Untuk GAMESS terdapat opsi PM3, AM1, dan MNDO, sedangkan Gaussian hanya mencakup PM3 dan AM1 (meskipun MNDO dan MNDO/3 tersedia melalui sistem kata kunci).



Cuplikan opsi pekerjaan MOPAC pada dokumen sumber.

Keunggulan:

Penggunaan metode semiempiris menawarkan sejumlah keunggulan bagi pengguna, terutama pengguna yang baru mengenal pemodelan molekul. Seperti halnya semua metode - mekanika molekuler, ab initio, semiempiris, dan density functional theory - selalu ada kompromi antara akurasi jawaban dan sumber daya/waktu komputasi yang diperlukan untuk melakukan perhitungan.

Keunggulan metode semiempiris adalah sebagai berikut:

1. Ukuran molekul: Metode semiempiris muncul pada masa ketika metode ab initio hanya dapat dilakukan secara masuk akal pada molekul yang paling kecil. Bahkan dengan peningkatan daya komputasi yang

tersedia sekarang, ukuran molekul masih menjadi pertimbangan utama. Metode semiempiris dapat menghasilkan hasil yang masuk akal pada molekul yang relatif besar (ratusan atom) dalam waktu yang wajar. Hal ini sangat penting bagi siswa yang mungkin tidak hanya memiliki waktu komputasi terbatas (seperti pada akun kelas di North Carolina High School Computational Chemistry server), tetapi juga terutama puas dengan keseimbangan antara hasil kualitatif dan kuantitatif.

2. Aplikasi pada molekul organik: Dewar dan kelompoknya di University of Texas - Austin mengembangkan metode semiempiris terutama untuk kajian molekul organik. Bahkan, tujuan Dewar adalah mengembangkan sejenis “spektrometer orbital molekul”, khususnya sebagai cara untuk memprediksi apakah berbagai jenis reaksi organik akan terjadi atau tidak. Karena itu, metode semiempiris diparameterisasi dengan sangat baik untuk sistem organik. Metode semiempiris dapat didemonstrasikan secara efektif dalam kajian mekanisme organik seperti aturan Woodward-Hoffman. Aturan-aturan ini mempunyai kepentingan khusus dalam kajian reaksi perisiklik, yang mencakup reaksi penataan ulang organik.
3. Hasil kualitatif dan kuantitatif: metode semi-empiris memberikan hasil yang baik dalam menghitung dan memvisualisasikan orbital molekul untuk digunakan dalam mendeskripsikan sistem molekul, khususnya untuk memprediksi apakah suatu reaksi akan berlangsung atau tidak. Untuk molekul yang atom-atomnya telah diparameterisasi dengan baik, metode semi-empiris memberikan hasil yang relatif baik, terutama bila dibandingkan dengan hasil yang akan diperoleh dari metode *ab initio* dalam jumlah waktu yang sama.

Kelemahan:

Kelemahan metode semi-empiris relatif sedikit, terutama bagi pengguna baru. Kelemahan utamanya adalah sebagai berikut:

1. Kompromi akurasi: keunggulan yang diperoleh dari perhitungan yang lebih cepat diimbangi oleh penurunan akurasi yang diperoleh melalui metode semi-empiris.
2. Keterbatasan jenis masalah: metode semi-empiris cenderung tidak bekerja dengan sangat baik untuk jenis sistem kimia berikut:
 - a. Molekul yang mencakup ikatan hidrogen.
 - b. Struktur transisi.
 - c. Molekul yang atom-atomnya belum diparameterisasi, atau atom-atomnya diparameterisasi dengan buruk.

Dalam keseimbangan antara keunggulan dan kelemahan, pilihan metode semi-empiris bagi mahasiswa kimia komputasi sangat menguntungkan. Dengan efisiensi perhitungan yang relatif tinggi, digabungkan dengan kewajaran hasilnya, metode semi-empiris merupakan metode yang saat ini paling mendekati “yang terbaik dari dua dunia” bagi pemodel molekul. Hal ini terutama benar apabila tujuan komputasi adalah membantu mahasiswa mengembangkan “intuisi kimia” tentang struktur, sifat, dan aktivitas molekul.

BAB 9: METODE TEORI FUNGSIONAL KERAPATAN (DENSITY FUNCTIONAL THEORY/DFT)

Catatan Kunci:

Aspek Fundamental:

Teori Fungsional Kerapatan (Density Functional Theory/DFT) adalah metode komputasi yang menurunkan sifat-sifat molekul berdasarkan penentuan kerapatan elektron molekul. Berbeda dengan fungsi gelombang, yang bukan realitas fisik melainkan konstruksi matematis, kerapatan elektron merupakan karakteristik fisik semua molekul.

Fungsional didefinisikan sebagai fungsi dari suatu fungsi, dan energi molekul merupakan fungsional dari kerapatan elektron. Kerapatan elektron adalah fungsi dengan tiga variabel, yaitu posisi elektron pada arah x , y , dan z . Tidak seperti fungsi gelombang, yang menjadi jauh lebih rumit ketika jumlah elektron bertambah, penentuan kerapatan elektron bersifat independen terhadap jumlah elektron.

Metode:

Secara kasar terdapat tiga jenis atau kategori metode fungsional kerapatan. 1) Metode pendekatan kerapatan lokal (local density approximation/LDA) mengasumsikan bahwa kerapatan molekul seragam di seluruh molekul, dan biasanya bukan metode yang sangat populer atau berguna. 2) Metode terkoreksi-gradien (gradient-corrected/GC) berusaha memperhitungkan ketidakseragaman kerapatan elektron. 3) Metode hibrida, sebagaimana namanya, mencoba memasukkan beberapa fitur yang lebih berguna dari metode *ab initio* (khususnya metode Hartree-Fock) bersama beberapa perbaikan matematika DFT. Metode hibrida, seperti B3LYP, cenderung menjadi metode yang paling umum digunakan oleh praktisi kimia komputasi.

Aplikasi:

DFT merupakan metode komputasi serbaguna dan dapat diterapkan pada sebagian besar sistem. Seperti semua metode komputasi, metode DFT lebih berguna untuk beberapa jenis perhitungan dibandingkan yang lain. Metode DFT, tidak seperti metode *ab initio*, dapat digunakan untuk perhitungan yang melibatkan logam. Metode hibrida, seperti B3LYP, sering menjadi metode pilihan untuk perhitungan reaksi. Beberapa metode DFT secara khusus dirancang untuk aplikasi tertentu, misalnya metode hibrida MPW1K yang dirancang untuk penentuan masalah kinetika.

Perangkat Lunak:

Metode DFT sekarang menjadi standar dalam hampir semua paket perangkat lunak paling populer, termasuk Gaussian, GAMESS, HyperChem, dan Spartan. Pada antarmuka WebMO untuk North Carolina High School Computational Chemistry Server, metode DFT merupakan bagian dari opsi standar yang disajikan kepada pengguna. Selain itu, pengguna dapat menyesuaikan suatu perhitungan untuk memasukkan metode DFT lanjutan, seperti DFT bergantung-waktu (time-dependent DFT) untuk penentuan keadaan tereksitasi.

Keunggulan:

Keunggulan paling penting metode DFT adalah peningkatan akurasi komputasi yang signifikan tanpa tambahan peningkatan waktu komputasi. Metode DFT seperti B3LYP/6-31G(d) sering dianggap sebagai kimia model standar untuk banyak aplikasi.

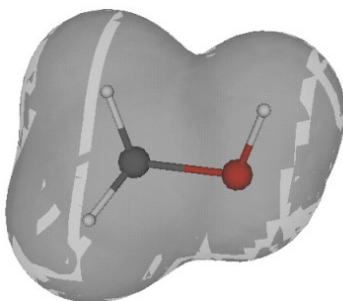
Kelemahan:

Salah satu kelemahan utama metode DFT adalah tantangan dalam menentukan metode yang paling sesuai untuk suatu aplikasi tertentu. Sebelum memilih metode DFT, praktisi seharusnya berkonsultasi dengan literatur untuk menentukan kesesuaian pilihan tersebut untuk masalah atau aplikasi tertentu. Karena itu, penggunaan DFT cenderung lebih menguntungkan pengguna yang lebih berpengalaman. Dalam praktik umum, termasuk lingkungan pendidikan, kimia model B3LYP/6-31g(d) oleh sebagian besar orang dianggap sebagai pilihan serbaguna yang baik.

Aspek Fundamental:

Teori fungsional kerapatan (DFT) adalah metode terbaru dari keempat metode, walaupun teorinya telah ada hampir 40 tahun. DFT menjawab salah satu kritik utama terhadap metode *ab initio*. Dalam metode tersebut, energi molekul dan semua nilai turunannya bergantung pada penentuan fungsi gelombang. Masalahnya adalah bahwa fungsi gelombang bukan besaran fisik yang dapat diamati; fungsi gelombang sepenuhnya merupakan konstruksi matematis. Dalam kenyataan, fungsi gelombang tidak ada! Ketika dikuadratkan dan dikalikan dengan luas molekul, fungsi gelombang hanyalah probabilitas statistik bahwa elektron akan berada di tempat atau bagian tertentu dari molekul. Walaupun fungsi gelombang tidak ada sebagai sifat fisik atom atau molekul yang dapat diamati, penentuan matematis fungsi gelombang (dan bersamanya orbital atom dan orbital molekul) telah menjadi prediktor yang baik untuk energi dan sifat nyata lain dari molekul.

Selama waktu yang lama, kimiawan komputasi berusaha menemukan suatu sifat atom dan molekul yang benar-benar ada, dan yang dapat digunakan untuk menentukan energi serta sifat turunan atom dan molekul. Llewellyn Thomas dan Enrico Fermi mampu menentukan bahwa terdapat korespondensi satu-ke-satu antara kerapatan elektron suatu molekul dan fungsi gelombang molekul dengan banyak elektron. Thomas adalah profesor di North Carolina State pada tahun-tahun akhir kariernya, dan ia wafat di Raleigh pada tahun 1992. Semua catatan pengajaran dan penelitiannya disimpan dalam koleksi khusus di Perpustakaan NCSU. Fermi membangun reaktor nuklir pertama dan berperan penting dalam pengembangan bom atom sebagai bagian dari Proyek Manhattan.



Berdasarkan pekerjaan mereka, ditentukan bahwa jika kita dapat menentukan kerapatan elektron suatu molekul, kita dapat mengatakan banyak hal tentang molekul tersebut, dan hal ini membentuk dasar teori fungsional kerapatan. Molekul yang ditunjukkan adalah metanol (CH₃OH), dan pemetaan kerapatan elektronnya divisualisasikan. Ada beberapa keunggulan utama dari pendekatan ini. Pertama, metode ini didasarkan pada sifat yang memang ada pada molekul nyata, bukan penemuan matematis murni. Kedua, fungsi gelombang menjadi semakin rumit secara matematis ketika jumlah elektron bertambah. Dalam DFT, kerapatan hanya bergantung pada koordinat x-y-z elektron individual. Dalam istilah praktis, DFT dapat dikatakan berskala tiga dimensi, atau N³, dengan N adalah jumlah fungsi basis. Sebaliknya, metode ab initio berskala N⁴, sehingga perhitungan DFT lebih cepat dengan akurasi yang lebih baik. Tentu saja, masih terdapat pendekatan-pendekatan besar yang digunakan dalam DFT yang memengaruhi waktu komputasi dan akurasi molekul yang dievaluasi dengan metode DFT.

Matematika fundamental yang mendasari metode ini adalah fungsional. Sebagian besar pembaca seharusnya pernah mengenal gagasan fungsi dalam satu atau lebih kelas matematika. Kita mengatakan bahwa sesuatu merupakan fungsi dari faktor lain. Sebagai contoh, kita dapat mengatakan “tinggi badan adalah fungsi umur”. Dalam kasus ini, matematika dapat direpresentasikan dengan umur sebagai variabel bebas (diwakili oleh “x” pada grafik) dan tinggi badan sebagai variabel terikat (“y” pada grafik). Fungsi ini mungkin cukup linear, setidaknya sampai usia sekitar 20 tahun. Secara matematis, kita menggunakan notasi f(x), dibaca “fungsi dari x”. Fungsi umur-tinggi badan kita dapat direpresentasikan oleh persamaan kemiringan, dengan f(x)=mx+b, di mana f(x) adalah tinggi badan (y), m adalah kemiringan, x adalah umur (dalam tahun), dan b adalah intersep-y. Dalam istilah matematis, fungsi dinyatakan sebagai berikut:

$$y = f(x)$$

Fungsional adalah fungsi dari suatu fungsi. Secara konseptual, hal ini tidak lebih sulit daripada konsep fungsi, tetapi bukan konsep matematika yang dijumpai oleh kebanyakan siswa SMA atau mahasiswa. Dalam suatu fungsi, variabel terikat (y) bergantung pada satu atau lebih variabel tunggal. Pada contoh di atas, variabel terikat (tinggi badan) bergantung pada satu variabel tunggal (umur). Dalam metode ab initio, kita tertarik pada fungsi gelombang. Secara teori, fungsi gelombang bergantung pada koordinat elektron, yaitu x, y, dan z. Namun dalam praktik, fungsi gelombang bergantung pada variabel lain, dan kompleksitas fungsi gelombang meningkat ketika jumlah elektron bertambah. Fungsi gelombang bergantung pada 3N variabel, dengan N adalah jumlah atom. Dalam kimia komputasi, sejumlah pendekatan perlu dibuat agar matematika dapat diselesaikan dengan kemampuan komputasi kita saat ini. Persamaan Schrödinger menyatakan bahwa energi molekul merupakan fungsi dari fungsi gelombang. Penentuan fungsi gelombang menjadi tujuan kimia komputasi modern.

Secara matematis, suatu fungsional dinyatakan sebagai berikut:

$$y = F[f(x)]$$

Dalam notasi ini, nilai y pada dirinya sendiri bergantung pada fungsi lain. Fungsi f(x) pertama menjadi masukan bagi fungsional, yakni fungsi dari suatu fungsi.

Dalam metode DFT, energi molekul merupakan fungsional dari kerapatan elektron. Kerapatan elektron adalah fungsi dengan tiga variabel: posisi-x, posisi-y, dan posisi-z elektron. Berapa pun jumlah elektronnya, fungsi kerapatan elektron selalu hanya bergantung pada tiga bilangan tersebut. Fungsional (F) dari kerapatan elektron memberikan energi molekul. Keunggulan praktisnya adalah matematika tidak menjadi tidak terkendali ketika jumlah elektron bertambah.

$$\text{Kerapatan elektron} = \rho(x,y,z)$$

$$\text{Energi} = F[\rho(x,y,z)]$$

Tujuan dalam DFT sekarang adalah menemukan nilai fungsional F, dan untuk melakukan ini kita perlu membuat pendekatan. Memang, salah satu alasan mengapa terdapat begitu banyak metode DFT adalah karena ada banyak cara untuk mendekati fungsional tersebut. Untuk tujuan panduan ini, dan agar pembaca tidak kewalahan, jumlah pendekatan yang disajikan akan dibatasi pada tiga atau empat.

Namun demikian, mungkin berguna untuk menelaah matematika sedikit lebih dalam. Pada tahun 1960-an, Hohenberg dan Kohn mampu menggunakan teorema Thomas-Fermi untuk mengembangkan versi teori yang lebih rinci. Hal ini kemudian diadaptasi oleh Kohn dan Sham (1965) menjadi versi praktis dari teori fungsional kerapatan. Teori KS, yang mendeskripsikan matematika kerapatan elektron dan korelasi selanjutnya dengan energi molekul, ditunjukkan dalam bentuk paling sederhananya sebagai berikut:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

dengan E adalah energi, T adalah energi kinetik elektron, E_{ne} adalah energi tarik inti-elektron (Coulomb), J adalah energi tolak elektron-elektron (Coulomb), dan E_{xc} adalah energi pertukaran-korelasi elektron-elektron. Perhatikan bahwa setiap suku ini merupakan fungsi dari fungsi ρ , yaitu kerapatan elektron, yang dirinya sendiri merupakan fungsi dari tiga koordinat posisi (x, y, dan z). Karena itu, masing-masing suku di atas, yaitu T, E_{ne} , J, dan E_{xc} , adalah fungsional. Tantangannya sekarang adalah menentukan nilai masing-masing dari keempat fungsional tersebut.

Ternyata tiga suku pertama dapat ditentukan dengan cukup baik menggunakan metode ab initio atau semi-empiris. Hal ini, kebetulan, membuat DFT sulit diklasifikasikan. Beberapa kimiawan komputasi menganggapnya sebagai variasi metode ab initio. Sebagian menganggapnya mempunyai kaitan dengan semi-empiris, sedangkan yang lain mengklasifikasikannya sebagai metode yang sepenuhnya terpisah.

Untuk tujuan panduan ini, DFT dianggap sebagai salah satu dari empat metode dasar, yaitu mekanika molekuler, semi-empiris, ab initio, dan DFT. Terlepas dari bagaimana tiga suku pertama ditentukan, suku terakhir, yaitu energi pertukaran-korelasi elektron, merupakan suku yang paling menimbulkan perhatian.

Terdapat banyak sekali pendekatan yang mencoba menghitung energi pertukaran-korelasi elektron. Aspek korelasi elektron membahas bagaimana sebuah elektron dalam atom atau molekul berinteraksi dengan, atau “melihat”, elektron lain. Aspek pertukaran elektron mendeskripsikan sifat mekanika kuantum elektron yang berkaitan dengan pertukarannya antara fermion dan boson (elektron fermionik atau bosonik). Pertukaran ini berada jauh di luar cakupan panduan ini, tetapi cukup dikatakan bahwa hal itu berkaitan dengan prinsip

Larangan Pauli, yang menyatakan bahwa tidak ada dua elektron yang dapat menempati keadaan energi yang sama.

Berdasarkan diskusi ini, bagian berikut membahas berbagai metode.

Metode:

Metode-metode dalam DFT rumit dan beragam, tetapi secara kasar dapat dibagi menjadi tiga kelas:

1. Metode yang menggunakan pendekatan kerapatan lokal (local density approximation/LDA). LDA ditentukan semata-mata berdasarkan sifat kerapatan elektron. Asumsi kritis dari pendekatan ini adalah bahwa untuk molekul dengan banyak elektron dalam keadaan gas, kerapatannya seragam di seluruh molekul. Ini tidak berlaku untuk molekul, yang kerapatan elektronnya jelas tidak seragam. Namun, pendekatan ini bekerja dengan baik untuk struktur pita elektronik padatan, yang mendeskripsikan rentang energi tempat elektron diizinkan atau tidak diizinkan (terlarang). Di luar aplikasi ini, pendekatan kerapatan lokal tidak terlalu memuaskan.
2. Metode yang menggabungkan perhitungan kerapatan elektron dengan faktor koreksi gradien. Dalam matematika, gradien adalah fungsi yang mengukur laju perubahan suatu sifat. Dalam kasus ini, gradien berusaha memperhitungkan ketidakteraturan kerapatan elektron, sehingga dikenal sebagai terkoreksi-gradien. Istilah lain untuk hal ini adalah non-lokal.
3. Metode yang merupakan kombinasi pendekatan Hartree-Fock terhadap energi pertukaran dan pendekatan DFT terhadap energi pertukaran, semuanya digabungkan dengan suatu fungsional yang mencakup korelasi elektron. Metode-metode ini dikenal sebagai metode hibrida, dan saat ini (Musim Gugur 2006) merupakan metode DFT paling umum dan paling populer yang digunakan dalam praktik.

Tabel di bawah ini memberikan ringkasan yang baik tentang contoh metode berdasarkan nama, akronim, dan jenisnya. [Catatan historis: perlu dicatat bahwa dua kimiawan yang disebutkan adalah orang North Carolina: Bob Parr (ditunjukkan di bawah) adalah kimiawan kuantum di University of North Carolina at Chapel Hill dan Weitao Yang adalah dosen kimia di Duke University. Chengteh Lee adalah mahasiswa pascasarjana Dr. Parr dan Dr. Yang adalah peneliti pascadoktoralnya. Makalah mereka tahun 1988, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", merupakan salah satu makalah yang paling banyak disitasi dalam literatur kimia. Makalah tersebut secara rutin disebut sebagai makalah "LYP".]

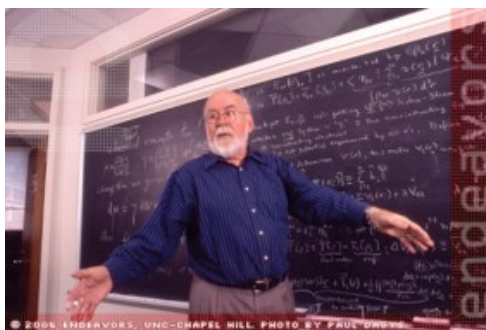


Foto Bob Parr pada halaman sumber.

Nama metode	Jenis	Akronim
Fungsional Hartree-Fock Slater	Hartree-Fock dengan pertukaran pendekatan kerapatan lokal	HFS
Vosko, Wilks, dan Nusair	Pendekatan Kerapatan Lokal (penekanan pada pendekatan korelasi elektron)	VWN
Fungsional korelasi Becke; fungsional pertukaran elektron Lee, Yang, Parr	Fungsional LDA terkoreksi-gradien	BLYP
Fungsional korelasi 3-suku Becke; fungsional pertukaran Lee, Yang, dan Parr	DFT hibrida	B3LYP
Fungsional Perdew 1986	Fungsional LDA terkoreksi-gradien	P86
Fungsional korelasi 3-suku Becke; suku korelasi Perdew	DFT hibrida	P3P86
Hibrida satu-parameter Modified Perdew-Wang untuk kinetika	DFT hibrida	MPW1K

Bagi pembaca yang cenderung matematis, fungsional B3LYP mempunyai bentuk sebagai berikut:

$$E_{xc} = (1-a_0)E_x(\text{LDA}) + a_0E_x(\text{HF}) + a_xE_x(\text{B88x}) + a_cE_c(\text{LYP88c}) + (1-a_c)E_c(\text{VWN80c})$$

dengan $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$, $a_c = 0.81$

Tujuan memasukkan fungsi matematis kompleks ini (fungsional) adalah untuk menunjukkan sifat hibrida matematika tersebut. Perhatikan bahwa berbagai pendekatan, yaitu pendekatan kerapatan lokal (LDA), Hartree-Fock (HF), Becke-1988 (B88), Lee-Yang-Parr 1988 (LYP88), dan Vosko, Wilks, Nusair 1980 (VWN80), merupakan bagian dari fungsional hibrida ini. Huruf kecil x merujuk pada penentuan pertukaran elektron, sedangkan huruf kecil c merujuk pada penentuan korelasi elektron.

Dari metode-metode tersebut, fungsional B3LYP dianggap sebagai “standar industri” dalam aplikasi praktis, dan metode inilah yang tersedia sebagai pilihan tarik-turun pada North Carolina High School Computational Chemistry Server.

Aplikasi:

Teori fungsional kerapatan merupakan metode kimia komputasi serbaguna, sehingga dapat diterapkan pada sebagian besar sistem. Dengan banyaknya variasi metode ini—kita hanya menampilkan tujuh pada tabel di atas—tidak ada panduan sederhana mengenai pilihan metode DFT yang “benar”. Secara rata-rata, terdapat konsensus yang cukup besar bahwa metode DFT “lebih baik” daripada metode *ab initio*, dan umumnya dinyatakan lebih akurat dengan biaya komputasi lebih rendah. Tentu saja, terdapat beberapa pedoman umum untuk memilih metode DFT:

1. B3LYP, yang dijalankan dengan basis set 6-31G* atau yang lebih baik, secara rata-rata merupakan pilihan terbaik kimia model untuk sebagian besar sistem. B3LYP/6-31G* khususnya baik untuk molekul organik, tetapi kurang baik untuk senyawa yang mengandung logam.
2. BLYP dengan sebagian besar basis set merupakan kebalikan dari B3LYP: tidak terlalu akurat untuk senyawa organik, tetapi memberikan nilai energi yang cukup baik untuk senyawa yang mengandung logam.
3. Metode BLYP dan B3LYP menunjukkan kinerja yang hampir sama untuk penentuan kerapatan muatan pada atom dalam molekul.
4. Baik metode terkoreksi-gradien maupun metode hibrida memberikan tingkat akurasi tinggi dalam penentuan optimasi geometri.
5. Metode B3LYP jelas memberikan hasil yang lebih baik untuk perhitungan kimia reaksi.
6. Metode DFT oleh sebagian orang, tetapi tidak semua, dianggap menghasilkan hasil yang tidak dapat diterima untuk interaksi ikatan hidrogen lemah.

Daftar yang tidak lengkap ini menunjukkan tantangan yang dihadapi semua kimiawan komputasi, baik yang menggunakan kimia komputasi untuk memecahkan masalah maupun yang mencoba mengembangkan metodologi baru. Tantangan tersebut adalah menemukan satu metode atau beberapa metode yang merupakan kompromi yang sesuai antara akurasi dan biaya komputasi. Sebagian besar kimiawan tidak memiliki sumber daya komputasi yang tidak terbatas, sehingga perlu menggunakan metode pendekatan untuk menghasilkan hasil. Bagi para teoretikus, tantangannya adalah mengembangkan pendekatan baru yang secara dekat meniru kimia aktual atom dan/atau molekul, sambil tetap menghargai dan merespons kebutuhan praktisi.

Perangkat Lunak:

Metode DFT disematkan sebagai kimia model “standar” pada sebagian besar paket perangkat lunak *ab initio*, termasuk GAMESS dan Gaussian. Pada North Carolina High School Computational Chemistry Server, penggunaan Gaussian direkomendasikan untuk perhitungan DFT.

Pada server WebMO, pekerjaan dapat dimodifikasi secara manual menggunakan tab “Preview” pada jendela Configure. Misalnya, untuk kimia keadaan tereksitasi (penentuan NMR), penggunaan metode DFT bergantung-waktu (TD-DFT) direkomendasikan. Sebagai contoh, pekerjaan NMR untuk air disiapkan menggunakan menu tarik-turun. Dari tab “Preview”, tombol Generate diklik sehingga menghasilkan baris berikut:

#N B3LYP/6-31G(d) NMR

Kami memodifikasi berkas input ini untuk memasukkan DFT bergantung-waktu, dengan menghitung 12 keadaan tereksitasi ($nstates$) untuk molekul air. Perhatikan bahwa kami juga menambahkan tanda “+” pada basis set, yang menunjukkan penggunaan basis set difus, yang direkomendasikan untuk perhitungan keadaan tereksitasi.

```
#N B3LYP td=nstates=12/6-31+g*
```

Singkatnya, berbagai paket perangkat lunak mempunyai berbagai opsi tambahan di luar yang ditunjukkan oleh menu tarik-turun yang tersedia dari WebMO. Seiring meningkatnya pengalaman, pengguna dapat memanfaatkan fleksibilitas ini.

Keunggulan:

Salah satu keunggulan penting DFT telah dideskripsikan pada awal bab ini, yaitu bahwa DFT berskala tiga dimensi, atau N^3 (N = jumlah fungsi basis). Sebaliknya, metode ab initio berskala N^4 . Akibatnya, perhitungan DFT sedikit lebih cepat dengan akurasi yang lebih baik. Barangkali yang lebih penting, metode DFT mengatasi salah satu kelemahan utama metode ab initio seperti Hartree-Fock, yaitu pengabaian total korelasi elektron. Korelasi elektron didefinisikan sebagai perbedaan antara energi Hartree-Fock dan solusi eksak persamaan Schrödinger. Metode DFT memperhitungkan sebagian perbedaan ini tanpa peningkatan waktu komputasi.

DFT juga dapat melakukan perhitungan pada beberapa molekul yang tidak dimungkinkan dengan metode ab initio, terutama logam transisi.

Kelemahan:

Tidak berbeda dari metode lain, kimiawan komputasi harus membuat keputusan mengenai metode DFT mana yang digunakan untuk aplikasi tertentu. Misalnya, metode BLYP oleh sebagian orang dianggap sesuai untuk aplikasi logam transisi, tetapi tidak untuk senyawa organik. Sebaliknya, B3LYP mempunyai karakteristik yang berlawanan. MPW1K, sebagaimana tersirat dari namanya, sangat sesuai digunakan untuk memodelkan kinetika reaksi melalui penentuan keadaan transisi. Namun, metode ini merupakan pilihan yang buruk untuk molekul stabil.

Meskipun demikian, kami sering merekomendasikan penggunaan metode DFT kepada siswa/mahasiswa yang melakukan penelitian mandiri, kecuali jika fokus penelitiannya adalah membandingkan kimia model. Sebagai contoh, kami mendorong siswa/mahasiswa menggunakan kimia model B3LYP/6-31G(d) sebagai “standar” untuk proyek yang melibatkan molekul yang relatif kecil. Dengan kimia model ini, siswa/mahasiswa dapat memperoleh hasil yang cukup akurat tanpa menghabiskan sumber daya komputasi yang besar.

BAB 10: PEMODELAN MOLEKUL DASAR

Catatan Kunci:

Pertanyaan Pemandu:

Pemodelan molekul dasar mengharuskan pengguna mampu menjawab dua perangkat pertanyaan. Perangkat pertanyaan pertama berkisar pada kimia yang akan diselesaikan. Pengguna perlu mendefinisikan masalah, mempunyai gambaran tentang sifat atau kuantitas apa yang perlu dihitung, dan mempunyai gambaran tentang seperti apa jawabannya serta bagaimana mengetahui apakah jawaban tersebut “benar”. Perangkat pertanyaan kedua berkisar pada pemahaman bagaimana pemodelan molekul akan membantu pengguna mempelajari perilaku kimia tertentu. Pengguna juga harus mampu menjawab pertanyaan yang berkaitan dengan pilihan metode, mesin komputasi, dan aspek lain dari perhitungan. Pengguna juga harus memahami kemampuan dan keterbatasan paket perangkat lunak yang tersedia.

Pemodelan Molekul Praktis:

Pemodelan molekul adalah alat penelitian kimia yang tidak lebih sulit daripada alat penelitian kimia tradisional seperti tabung reaksi, gelas beker, atau spektrofotometer inframerah. Pemodelan dapat diakses, bersifat “langsung” (hands on), dan tidak perlu terasa menakutkan. Seperti keterampilan atau bidang topik baru lainnya, ada bagian-bagian pemodelan molekul yang lebih sulit daripada yang lain. Pemodelan merupakan bidang keterampilan penting bagi kimiawan masa kini dan masa depan. Pemodelan memberikan beberapa pilihan kepada peneliti kimia yang sulit atau tidak mungkin dilakukan dengan teknik eksperimen tradisional. Seperti alat lain yang digunakan dalam kimia, pemodelan digunakan untuk membantu kimiawan mengeksplorasi masalah yang menarik dan menantang.

Memulai:

Mahasiswa yang baru mengenal pemodelan molekul dapat memulai dengan mencoba mereplikasi studi komputasi yang telah diselesaikan. Dengan menggunakan sumber daya seperti kegiatan laboratorium (seperti yang terdapat pada bagian akhir panduan ini), pengguna baru dapat mulai memahami jenis masalah kimia yang dapat ditangani dengan pemodelan molekul. Mereka juga dapat mulai mempelajari terminologi dan metode yang digunakan pemodel molekul untuk menjawab jenis pertanyaan tertentu. Ketika pengguna mengembangkan kompetensi dan kepercayaan diri, ia kemudian mampu mengajukan pertanyaan yang lebih terbuka yang pada akhirnya mengarah pada penelitian orisinal menggunakan pemodelan molekul. Dari sisi proses, peneliti biasanya mengikuti pendekatan empat langkah: mendefinisikan masalah; membangun model; melakukan perhitungan; dan menganalisis hasil. Setiap langkah ini menuntut pengguna mengembangkan pengetahuan dan keterampilan khusus.

Sifat yang Dihitung:

Pemodelan molekul memungkinkan pengguna menghitung informasi tentang suatu sistem kimia yang melengkapi informasi yang dapat diperoleh di laboratorium, dan juga memungkinkan pengguna menghitung informasi yang tidak dapat diperoleh di laboratorium. Beberapa sifat umum yang dapat dihitung langsung atau diturunkan dari sifat komputasi adalah energi titik tunggal (SPE), penentuan orbital molekul, momen dipol dan momen yang lebih tinggi, analisis populasi, frekuensi vibrasi serta spektra inframerah dan Raman terkait serta sifat termodinamika, struktur transisi, spektra UV-VIS, pemindaian koordinat, NMR (resonansi magnetik inti), kerapatan elektron, dan peta potensial elektrostatik. Semua perhitungan ini memberikan wawasan tentang struktur dan/atau reaktivitas molekul atau sistem molekuler.

Satuan Fundamental:

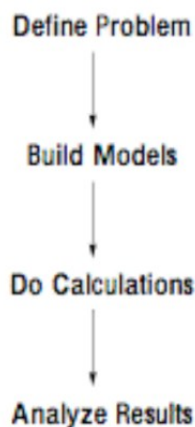
Pemodelan molekul menggunakan seperangkat satuan tersendiri yang biasanya tidak dijumpai dalam kimia eksperimen/laboratorium standar. Satuan panjang mencakup bohr, angstrom, nanometer, dan pikometer. Satuan energi biasanya dilaporkan dalam hartree. Momen dipol dilaporkan dalam satuan debye. Panjang ikatan biasanya dilaporkan dalam angstrom (1×10^{-10} meter, Å), sedangkan sudut ikatan dan sudut dihedral dilaporkan dalam derajat. Semua satuan ini dapat dikonversi ke satuan lain, seperti kilokalori per mol (kcal/mol) untuk satuan energi atau Coulomb-meter untuk momen dipol yang dinyatakan dalam satuan debye.

Verifikasi dan Validasi:

Dalam pemodelan molekul, kita sangat ingin memastikan bahwa kita memperoleh jawaban yang “benar” untuk setiap perhitungan molekul. Kebenaran bergantung pada validasi dan verifikasi. Validasi menjawab pertanyaan dasar tentang kimia yang dipelajari. Validasi menjawab pertanyaan seperti: apakah saya memahami kimia yang sedang saya pelajari? Apakah saya mengajukan pertanyaan yang benar? Apakah saya menghitung sifat yang tepat? Verifikasi menjawab pertanyaan dasar tentang penggunaan alat komputasi dengan benar. Verifikasi menangani pertanyaan seperti: apakah saya menggunakan perangkat lunak dengan benar? Apakah saya telah membangun molekul dengan benar? Apakah saya memahami bagaimana perangkat lunak melakukan perhitungannya? Apakah perangkat lunak bekerja dengan benar?

Pertanyaan Pemandu:

Pemodelan molekul adalah alat ilmiah, dan karenanya dirancang untuk menemukan jawaban atas pertanyaan yang menarik. Dalam dokumen daring “Molecular Modeling in Undergraduate Chemistry Education”, Warren Hehre dan Alan Schusterman, pengembang paket perangkat lunak kimia komputasi Spartan™, mendeskripsikan proses pemodelan molekul dalam proses empat langkah berikut:



Alur empat langkah: mendefinisikan masalah, membangun model, melakukan perhitungan, dan menganalisis hasil.

Tentu saja, proses itu tidak sesederhana itu, tetapi pada intinya ini merupakan deskripsi proses yang akurat. Kuncinya adalah gagasan mendefinisikan masalah. Peneliti datang ke proses pemodelan molekul untuk memecahkan masalah yang mungkin tidak dapat diselesaikan di laboratorium eksperimen. Atau, mereka mencari wawasan tentang perilaku molekul atau sistem molekuler sebelum mempelajari sistem tersebut di laboratorium. Bagaimanapun, masalah menentukan jenis pemodelan molekul yang mungkin mereka lakukan, perangkat lunak atau metode apa yang mungkin mereka pilih, dan jenis daya komputasi yang mungkin diperlukan.

Namun, bagi mahasiswa pemodelan molekul, sering terjadi bahwa suatu masalah dipilih sebagai cara untuk memberikan kesempatan mempelajari metode atau perangkat lunak tertentu. Jawaban akhir kurang penting dibandingkan jalur yang ditempuh untuk mencapai jawaban akhir tersebut. Kadang-kadang dalam pendidikan kita menggunakan pemodelan molekul untuk memperkuat konsep tertentu, seperti ikatan, atau untuk membantu mahasiswa memvisualisasikan fitur kompleks seperti orbital molekul. Dengan demikian, dalam lingkungan pendidikan, kadang-kadang kita sedang belajar menggunakan alat untuk mempelajari kimia, kadang-kadang kita menggunakan alat untuk melakukan kimia, dan sebagian besar waktu merupakan kombinasi keduanya. Secara analog, kita mengajarkan teknik yang benar kepada siswa untuk melakukan titrasi asam. Untuk beberapa kali pertama, kita lebih peduli bahwa siswa menggunakan buret dengan benar, dan kurang menekankan kimia yang mendasarinya. Ketika siswa mengembangkan keahlian dalam penggunaan alat tersebut, kita kemudian berkonsentrasi pada kimia yang harus dipelajari.

Bagi pengguna yang baru mengenal pemodelan molekul, khususnya mahasiswa pemodelan molekul, ada enam pertanyaan umum yang seharusnya dapat dijawab. Dengan asumsi pertanyaan-pertanyaan ini dapat dijawab pada tingkat tertentu, dapat dikatakan bahwa mahasiswa mengetahui sesuatu tentang pemodelan molekul. [Catatan untuk guru: dalam mata pelajaran kimia komputasi tingkat SMA kami, pertanyaan-pertanyaan ini digunakan pada ujian akhir. Salinan ujian akhir terdapat pada bagian Laboratorium dari panduan ini.]

1. Apa peran dan tujuan kimia komputasi? Apa yang memungkinkan kimia komputasi kita lakukan yang tidak dapat dilakukan menggunakan kimia “tradisional” (yaitu kimia basah)?
2. Apa ungkapan matematis fundamental yang perlu diselesaikan dalam melakukan kimia komputasi? Apa saja suku-suku dalam persamaan ini, apa signifikansinya, dan variasi apa yang dapat digunakan?
3. Pendekatan apa saja yang dapat digunakan dalam melakukan kimia komputasi? Apa kelebihan dan kekurangan berbagai pendekatan tersebut? Bagaimana pilihan pendekatan memengaruhi hasil, waktu komputasi, dan seterusnya?
4. Secara kasar ada empat “rasa” berbeda dalam kimia komputasi: metode *ab initio*, metode semiempiris, teori fungsional kerapatan (DFT), dan mekanika molekuler. Apa metode-metode ini? Bagaimana perbedaannya?
5. Apa satuan ukur fundamental yang digunakan oleh kimiawan komputasi? Apa saja cara berbeda untuk menyatakan satuan fundamental tersebut?
6. Kode komputer apa saja yang dapat digunakan untuk melakukan kimia komputasi? Platform apa yang dibutuhkan oleh kode tersebut, serta apa kekuatan dan keterbatasannya?

Enam pertanyaan ini membentuk dasar yang perlu diketahui pemodel molekul tentang keterampilannya. Diasumsikan pula bahwa pemodel memiliki sejumlah pemahaman tentang kimia yang sedang diteliti. Kimiawan organik, misalnya, sering tertarik menentukan lintasan reaksi yang mungkin diambil oleh suatu keluarga senyawa organik tertentu, ketika ada beberapa jalur yang mungkin. Kimiawan anorganik mungkin tertarik mengetahui bagaimana kompleks koordinasi dapat membentuk ikatan antara atom logam dan komponen molekul lain. Bagi semua pemodel, kita dapat menggeneralisasi dengan menyatakan bahwa pada dasarnya ada tiga hal yang dapat diberitahukan pemodelan molekul kepada kita:

Struktur:

- a. Seperti apa rupa molekul?
 - Atom, panjang ikatan, sudut ikatan, simetri.

Sifat:

- a. Karakteristik apa yang dimiliki molekul itu sendiri?
 - Energi molekul, momen dipol, struktur orbital molekul, orbital frontier (HOMO dan LUMO).

Aktivitas:

- a. Bagaimana molekul berperilaku di hadapan molekul lain?
 - Potensial elektrostatik, nukleofilisitas, elektrofilisitas.

Tidak sering terjadi bahwa kita menyelidiki ketiga aspek yang tercantum di atas sekaligus, tetapi ketiganya memberikan kerangka kognitif yang masuk akal untuk jenis hal yang dapat diberitahukan pemodelan molekul kepada kita.

Pemodelan Molekul Praktis:

Pengguna baru sering merasa terintimidasi oleh teknologi seperti pemodelan molekul. Salah satunya karena jargon terdengar esoteris dan penuh singkatan serta akronim. Sebagian pengguna baru dalam komputasi secara umum, dan khawatir tombol mana yang harus diklik atau takut mereka akan “merusak” komputer. Pemodelan molekul tidak berbeda dari bidang studi lain. Dengan sedikit usaha, dan dengan menggunakan sumber daya seperti panduan ini, pemodelan molekul merupakan disiplin yang sangat mudah didekati. Struktur panduan ini dirancang untuk memfasilitasi dan mendorong pengguna baru: bagian “Catatan Kunci” memberikan informasi secukupnya untuk memberi kepercayaan diri kepada pengguna baru, sedangkan deskripsi rinci dimaksudkan untuk memberi kompetensi kepada pengguna.

Hehre dan Schusterman memberikan daftar dorongan berikut kepada pengguna baru:

1. Pemodelan dapat diakses.
 - Siapa pun dapat membangun model yang berguna.
2. Pemodelan bersifat “hands on”.
 - Pemodelan molekul, seperti kimia eksperimen, adalah sains “laboratorium”, dan harus dipelajari dengan “melakukan”, bukan sekadar membaca.
3. Pemodelan tidak perlu menakutkan.
 - Landasan pemodelan molekul (mekanika kuantum) memang menakutkan bagi banyak kimiawan, tetapi landasan NMR pun demikian. Menggunakan pemodelan molekul seharusnya tidak lebih menakutkan daripada memperoleh spektrum NMR.
4. Pemodelan tidak sulit dipelajari dan dilakukan.
 - Pemodelan molekul mudah dilakukan dengan perangkat lunak yang tersedia saat ini (mungkin lebih mudah daripada mengambil spektrum NMR). Kesulitannya terletak pada mengajukan pertanyaan yang tepat terhadap model dan menafsirkan dengan benar keluaran yang dihasilkan.

Hehre dan Schusterman juga menawarkan dorongan pendidikan untuk memasukkan pemodelan molekul ke dalam pendidikan kimiawan masa kini dan masa depan:

1. Model adalah apa yang kita ajarkan. Mahasiswa perlu belajar “berpikir seperti molekul”. Untuk melakukan ini mereka perlu “melihat” apa yang dilihat molekul dan “merasakan” apa yang dirasakan molekul. Model memberikan kepada kita pandangan terbaik dan paling langsung terhadap dunia molekuler.
2. Pemodelan adalah alat terbaik untuk mempelajari teori kimia. VSEPR, struktur Lewis, dan Hückel MO semuanya merupakan upaya kasar untuk mengubah teori yang baik menjadi prediksi kimia. Metode komputasi modern memberikan penilaian yang jauh lebih akurat terhadap prediksi teoritis.
3. Model mudah digunakan, murah, dan aman. Pemodelan adalah alat pendidikan yang ramah bagi mahasiswa. Ini bukan hanya untuk “ahli”.

Dan, karena kita mengutip kedua cendekiawan ini, berikut jawaban mereka atas pertanyaan: apakah pemodelan molekul harus menggantikan kimia eksperimen?

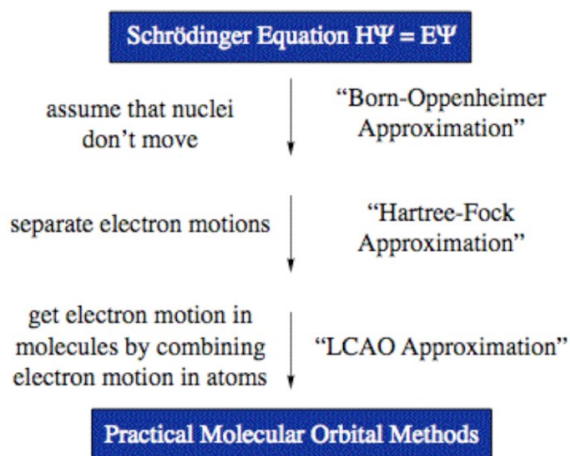
Tentu saja tidak!

Tujuan kimia tidak berubah oleh pemodelan molekul. Pada tingkat praktis kita ingin belajar bagaimana membuat sesuatu (sintesis) dan bagaimana mengetahui sesuatu tersusun dari apa (analisis). Pada tingkat intelektual kita ingin memahami “aturan” yang mendeskripsikan perilaku kimia.

Pemodelan molekul, seperti NMR, adalah alat untuk mencapai tujuan-tujuan ini. Karena dua tujuan—sintesis dan analisis—bersifat eksperimental, keduanya tidak dapat dan tidak seharusnya dihilangkan. Namun, pemodelan memang mengubah cara kita melakukan sintesis dan analisis. Dan, pemodelan berbicara langsung kepada tujuan intelektual kimia.

Pendidikan kimia modern tetap memerlukan pelatihan praktis dalam eksperimen, tetapi juga memerlukan pelatihan dalam pemodelan.

Ini barangkali saat yang tepat untuk mengingatkan pembaca tentang beberapa konsep teoretis yang telah disajikan pada beberapa bab pertama panduan ini. Dalam mendeskripsikan aspek praktis pemodelan molekul, pembaca diingatkan bahwa “Cawan Suci” komputasi dalam kimia adalah solusi eksak persamaan Schrödinger. Dengan keadaan pemodelan molekul saat ini, hal itu belum dapat dicapai, sehingga kita harus membuat sejumlah pendekatan agar dapat melakukan perhitungan. Kita juga perlu mengingat bahwa jawaban yang kita peroleh tidak sepenuhnya “benar”, tetapi cukup benar untuk berguna. Gambar di bawah berusaha menangkap apa yang ingin kita lakukan, tetapi juga menunjukkan apa yang harus kita lakukan agar pemodelan molekul dapat digunakan secara praktis:



Alur pendekatan dari persamaan Schrödinger menuju metode orbital molekul praktis.

Memulai:

Lalu, bagaimana seseorang memulai? Jawabannya adalah: dengan cara yang sama seperti ketika seseorang memulai menggunakan alat penelitian kimia apa pun. Dalam pendidikan kimia, kita memberikan pengalaman laboratorium kepada mahasiswa yang memungkinkan mereka belajar menggunakan berbagai alat satu per satu. Kemudian kita sering meminta mereka melakukan praktikum yang mengharuskan mereka

menggunakan alat yang tepat pada waktu yang tepat untuk alasan yang tepat. Sebagaimana dijelaskan di atas, semoga mereka belajar beberapa kimia sepanjang proses tersebut, tetapi sering kali praktikum dirancang untuk mengajarkan kepada mahasiswa cara menggunakan alat. Pemodelan molekul tidak berbeda. Pada bagian akhir panduan ini, terdapat serangkaian praktikum yang dirancang untuk memberikan kesempatan kepada mahasiswa belajar menggunakan alat pemodelan molekul untuk memecahkan suatu masalah. Seperti kebanyakan praktikum, kita sudah mengetahui jawaban masalah tersebut, dan tugas mahasiswa adalah mencoba melihat seberapa baik mereka dapat mereplikasi hasil eksperimen yang telah ditentukan sebelumnya. Dalam hal ini, pemodelan molekul tidak berbeda dari mengajarkan siswa menggunakan peralatan laboratorium dasar, spektrofotometer UV-VIS, atau alat penelitian lain yang terdapat dalam laboratorium kimia modern.

Namun, pemodelan molekul mempunyai teknik dan strategi tersendiri, serta keunikan, kekhasan, dan idiosinkrasi tersendiri. Proses empat langkah yang ditunjukkan di atas, sebagaimana telah kami nyatakan, merupakan prosedur dasar: mendefinisikan masalah, membangun molekul, melakukan perhitungan, dan menganalisis hasil. Pada bagian berikut, kami menguraikan pendekatan empat langkah ini.

Mendefinisikan masalah:

Masalah pemodelan molekul secara kasar dapat dibagi menjadi tiga kategori:

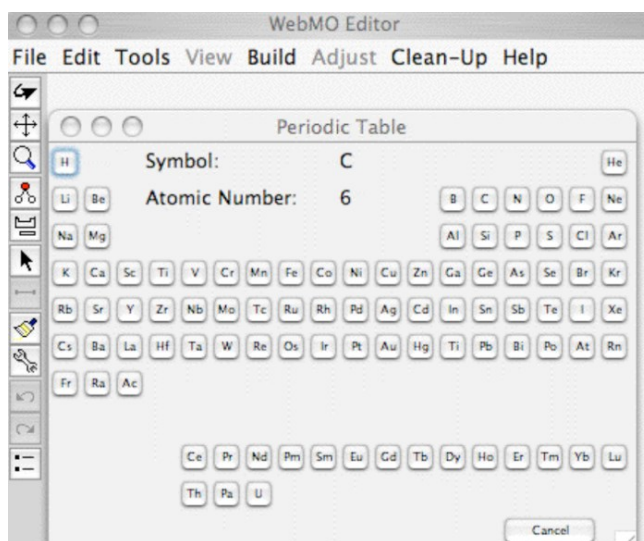
1. Masalah yang berusaha menentukan struktur molekul.
2. Masalah yang berusaha menentukan suatu sifat molekul.
3. Masalah yang berusaha menentukan reaktivitas molekul.

Masing-masing dari ketiga jenis masalah ini mengharuskan pengguna memahami perhitungan apa yang sesuai, metode atau urutan metode apa yang mungkin dibutuhkan, dan seperti apa jawaban yang “benar”. Misalnya, dalam masalah yang ingin menentukan struktur suatu molekul, perhitungan apa yang mungkin diperlukan? Dalam contoh ini, kita mungkin ingin melakukan perhitungan optimasi geometri, yang mencoba menemukan konfigurasi terbaik dari panjang ikatan, sudut, dan dihedral yang akan memberikan molekul dengan energi serendah mungkin. Seperti apa jawaban yang “benar”? Jawaban itu tampak seperti nilai energi yang telah konvergen menuju nilai serendah mungkin yang dapat kita harapkan, sesuai metode yang kita pilih untuk melakukan perhitungan tersebut.

Atau, misalkan kita mencoba mempelajari sesuatu tentang bagaimana suatu molekul tertentu mungkin bereaksi dengan zat kimia lain. Kita mungkin melakukan perhitungan orbital molekul. Kita memberikan perhatian khusus pada karakteristik orbital frontier, yang didefinisikan sebagai orbital molekul terisi tertinggi (HOMO) dan orbital molekul tak terisi terendah (LUMO). Kedua orbital molekul ini sering menjadi kuantitas paling bernilai untuk menentukan reaksi apa yang mungkin terjadi antara molekul yang diminati dan molekul lain. Maksud dari kedua contoh ini adalah menunjukkan bahwa pemodel molekul perlu mampu mendefinisikan kimia dari masalah yang akan diselesaikan, dan masalah tersebut pada gilirannya membantu menentukan metode yang akan digunakan.

Membangun molekul:

Komponen ini terdengar seperti yang paling sederhana dari empat langkah dasar, dan dalam banyak hal memang demikian. Pemodel tentu saja harus memahami cara menggunakan perangkat lunak untuk memilih atom, menambahkannya ke ruang kerja, menghubungkannya dengan satu atau lebih atom lain, dan dengan cara lain membangun molekul. Banyak program perangkat lunak modern, termasuk antarmuka WebMO yang digunakan untuk server kimia komputasi North Carolina, dilengkapi dengan pustaka fragmen. Pustaka fragmen, sebagaimana namanya, berisi bagian molekul atau molekul utuh, biasanya dikelompokkan menurut kategori, seperti struktur cincin, obat, atau ion poliatomik. Sebagian besar paket, termasuk WebMO, dilengkapi dengan tabel periodik bawaan, tempat pengguna dapat memilih suatu unsur untuk ditambahkan ke molekul.



Tampilan editor/pembangun molekul WebMO pada halaman sumber.

Ini adalah opsi yang, bagaimanapun, sarat dengan potensi masalah. Tidak semua metode mampu melakukan perhitungan pada semua unsur. Sebagai contoh, metode semi-empiris biasanya tidak dapat menangani unsur setelah xenon (Xe) pada tabel periodik. Pembangun molekul akan memungkinkan Anda memasukkan unsur-unsur tersebut ke dalam molekul, tetapi Anda dapat memperkirakan pesan “failed job” jika mencoba menjalankan pekerjaan semi-empiris pada molekul itu. Seperti ungkapan yang umum: “Hanya karena Anda bisa (memasukkan unsur tertentu), bukan berarti Anda harus!” Dalam membangun molekul, karena itu, pengguna harus memahami batas metodenya. Misalkan, sebagai contoh, seseorang ingin menghitung energi molekul yang mengandung unsur dari baris kedua (Na, Mg, Al, Si, dan seterusnya). Pengguna memilih metode ab initio Hartree-Fock, dengan basis set 3-21G. Pengguna perlu memahami bahwa 3-21G tidak bekerja sangat baik untuk unsur baris kedua dalam optimasi geometri atau perhitungan energi. Menambahkan polarisasi—3-21G*—ke pilihan basis set, bagaimanapun, bekerja relatif baik untuk unsur baris kedua tersebut. Oleh karena itu, pengguna perlu mengembangkan kepekaan mengenai metode mana yang dapat menangani unsur mana dari pilihan tabel periodik pada pembangun molekul.

Melakukan perhitungan:

Langkah ini mengharuskan pengguna menyiapkan pekerjaan: memilih mesin komputasi yang sesuai, memilih perhitungan yang akan dilakukan, memilih metode yang diinginkan, memilih basis set (jika sesuai),

dan memastikan bahwa komputer mengetahui muatan dan multiplisitas molekul. Bagi sebagian besar pengguna baru pemodelan molekul, ini adalah bagian proses yang paling menakutkan, diikuti atau didahului secara dekat oleh langkah analisis, yang dijelaskan di bawah. Langkah ini juga menyiratkan bahwa pengguna mengetahui apa yang harus dilakukan jika pekerjaan gagal, dan bagaimana membaca berkas hasil keluaran untuk menemukan kesalahannya. Kami membahas tantangan ini secara cukup rinci pada bab-bab berikutnya. Memang, sebagian besar panduan ini dirancang untuk membantu pemodel molekul baru memahami berbagai bagian dari langkah “melakukan perhitungan”.

Salah satu asumsi yang sering tersirat dalam literatur penelitian kimia komputasi adalah optimasi geometri. Ketika seorang peneliti melaporkan, misalnya, bahwa suatu molekul tertentu mempunyai nilai energi spesifik, biasanya diasumsikan bahwa molekul tersebut telah dioptimasi, yang berarti suatu perhitungan telah dijalankan untuk memastikan bahwa molekul memiliki struktur yang benar. Dalam antarmuka WebMO, setelah pengguna membangun struktur dasar molekul, ia biasanya melakukan Comprehensive Cleanup dari menu Cleanup. Tindakan ini melakukan beberapa hal. Secara otomatis menambahkan hidrogen yang hilang dan kemudian melakukan optimasi kasar terhadap molekul. Setiap perhitungan yang terjadi setelah titik itu dilakukan pada molekul dalam bentuk yang telah dioptimasi secara kasar ini. Kebanyakan pemodel molekul akan melakukan perhitungan optimasi geometri pada molekul menggunakan metode yang lebih kuat, kemudian melanjutkan menjalankan perhitungan yang diminati. Dalam beberapa kasus, optimasi geometri adalah perhitungan yang diminati. Namun dalam kebanyakan kasus, kita menjalankan perhitungan orbital molekul, frekuensi vibrasi, atau struktur transisi pada molekul yang telah dioptimasi terlebih dahulu. Di Internet terdapat sumber daya seperti “Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database” (<http://srdata.nist.gov/cccbdb/>) tempat seseorang dapat mengunduh geometri teroptimasi untuk molekul umum. Sumber daya ini menghemat perhitungan tambahan untuk melakukan optimasi, tetapi juga mengasumsikan bahwa pengguna mempunyai kepercayaan tertentu terhadap geometri yang tersedia pada halaman ini. Perhatikan bahwa ini merupakan sumber daya pemerintah federal, sehingga Anda dapat membuat keputusan sendiri apakah mempercayainya atau tidak. Terlepas dari lelucon itu, sumber daya ini berasal dari National Institute of Standards and Technology (NIST), sebuah lembaga ilmiah yang sangat bereputasi. Apa pun caranya, sebagian besar perhitungan Anda dilakukan pada molekul yang telah dioptimasi.

Jika molekul Anda tidak dioptimasi, Anda seharusnya melakukan itu dengan sengaja atau Anda harus berhati-hati terhadap hasil Anda!

Menganalisis hasil:

Seperti bagian melakukan perhitungan, bagian ini sering menjadi aspek proses yang paling menantang, terutama bagi pemodel baru. Satuan untuk kuantitas yang dihitung bukan satuan yang sering dijumpai dalam kimia laboratorium tradisional, grafik yang dihasilkan menantang untuk dipahami, dan seperti akan dilihat pembaca pada Bab 18-20 tentang perangkat lunak, berkas keluarannya dapat sangat banyak! Program perangkat lunak antarmuka seperti WebMO sangat membantu proses analisis dengan menyaring sejumlah besar hasil yang kurang berguna dari suatu perhitungan. WebMO juga mengemas hasil dalam halaman web Calculated Quantities yang diformat dengan baik, dengan deskripsi yang diberi label jelas. Meskipun

demikian, hasilnya hanya masuk akal berdasarkan pemahaman pengguna terhadap kimia yang sedang dipelajari. Pada bagian berikut, kami menyajikan deskripsi awal tentang beberapa hasil ini.

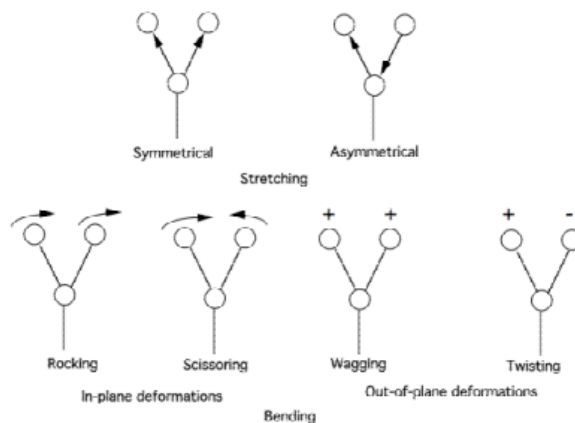
Sifat yang Dihitung:

Dalam pemodelan molekul, terdapat berbagai sifat dasar yang dapat dihitung. Pada bab-bab berikutnya dalam bagian Teknik ini, beberapa teknik tersebut dijelaskan secara lebih rinci. Sifat dasar yang dihitung dijelaskan secara singkat di sini:

1. Energi titik tunggal (single point energies/SPE): juga dikenal sebagai energi molekul, sifat ini merepresentasikan energi suatu molekul pada geometri tertentu. Istilah titik tunggal merujuk pada fakta bahwa nilai energi hanya bermakna untuk molekul pada keadaan geometri tunggal tersebut. Setelah suatu ikatan dipendekkan atau diperpanjang, atau sudut ikatan berubah, energinya juga berubah, dan SPE baru perlu ditentukan.
2. Optimasi geometri: sifat ini sebenarnya bukan sifat dalam arti ketat, tetapi kadang-kadang inilah sifat yang kita coba hitung. Namun, sebagaimana dibahas di atas, molekul teroptimasi biasanya merupakan titik awal perhitungan. Mengingat analogi “memasak ayam” pada awal panduan ini, optimasi geometri mungkin dianalogikan dengan mencairkan ayam beku sebelum memasaknya. Kebanyakan koki menganggap langkah ini dilakukan tanpa perlu diberi tahu. Demikian pula, kebanyakan pemodel mengoptimasi molekul sebelum melakukan perhitungan.
3. Orbital molekul (MOs): penentuan sifat MO, khususnya energi masing-masing MO, sangat berguna dalam mencoba memprediksi sifat lain dan/atau reaktivitas molekul. Dengan kemampuan grafis sebagian besar paket perangkat lunak modern, termasuk WebMO, kita dapat memvisualisasikan orbital s dan p atom, pasangan elektron bebas pada atom, dan berbagai jenis ikatan yang menghubungkan atom. Dari perhitungan MO, kita dapat menentukan orde ikatan dan berbagai sifat turunan lain. Salah satu tantangan dalam melakukan perhitungan orbital molekul, bagaimanapun, adalah mengingat bahwa MO bersifat murni matematis dan tidak ada dalam atom serta molekul nyata. Meskipun demikian, MO merupakan model yang sangat berguna untuk memprediksi sifat dan reaktivitas molekul.
4. Momen dipol dan momen multipol yang lebih tinggi: momen dipol berguna untuk menentukan polaritas molekul. Air, misalnya, merupakan dipol yang relatif kuat dan karenanya merupakan molekul polar yang relatif kuat. Polaritas berguna dalam mendeskripsikan perilaku kimia seperti kelarutan. Senyawa polar akan melarutkan senyawa polar lain, dan senyawa nonpolar akan melarutkan senyawa nonpolar, “like dissolves like” atau “yang sejenis melarutkan yang sejenis”. Menghitung momen dipol juga dapat memperkirakan titik didih. Momen multipol, misalnya kuadrupol, dapat digunakan untuk mengukur efek distribusi muatan molekul.
5. Analisis populasi: dalam suatu molekul, elektron tersebar di seluruh molekul dan tidak berasosiasi dengan atom tertentu. Namun, berguna untuk secara arbitrer menetapkan elektron kepada atom tertentu, sehingga atom tersebut memperoleh sifat yang dikenal sebagai muatan parsial. Praktik ini

dikenal sebagai analisis populasi, dengan metode paling umum dikaitkan dengan Robert Mulliken (1896-1986, Nobel Kimia 1966). Studi analisis populasi memungkinkan kita memperoleh gambaran tentang kontribusi atom individual terhadap struktur molekul.

6. Frekuensi vibrasi: semua molekul bervibrasi, dan pemodelan molekul memungkinkan kita menghitung serta memvisualisasikan berbagai cara molekul bervibrasi. Sebagai aturan umum, molekul non-linear mempunyai $3N-6$ vibrasi dan molekul linear mempunyai $3N-5$ vibrasi, dengan N adalah jumlah atom air, misalnya, mempunyai 3 mode vibrasi.

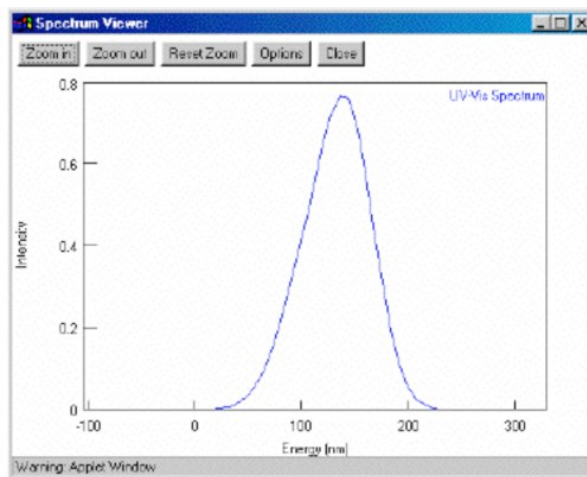


Page /

Mode vibrasi molekul air pada halaman sumber.

Seperti ditunjukkan pada gambar, vibrasi dapat dikelompokkan sebagai peregangan (stretching), deformasi dalam bidang, dan deformasi luar bidang. Perhitungan frekuensi vibrasi juga menghasilkan spektrum inframerah (IR), yang dianggap sebagai “sidik jari” unik suatu molekul.

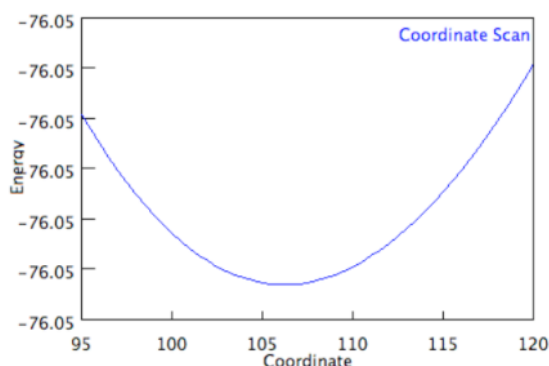
7. Struktur transisi: struktur transisi adalah titik ketika energi dua zat yang bereaksi berada pada nilai tertinggi. Menentukan struktur transisi suatu molekul memungkinkan kimiawan memprediksi kemungkinan terbentuknya produk tertentu, dan merupakan alat yang kuat untuk menentukan reaktivitas kimia. Menentukan struktur transisi merupakan salah satu masalah yang lebih menantang bagi pemodel molekul.
8. Spektra UV-VIS: sebagian besar perangkat lunak pemodelan molekul memungkinkan pengguna membuat spektrum UV-VIS untuk suatu senyawa. Spektra UV-VIS adalah alat standar yang digunakan dalam kimia analitik, dan digunakan untuk menentukan sifat molekul tertentu. Alat ini sangat berguna bagi kimiawan organik yang tertarik pada struktur senyawa organik kompleks.



UV-Vis Spectrum

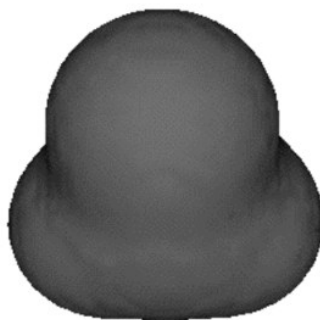
Contoh spektrum UV-VIS pada halaman sumber.

9. Pemindaian koordinat: pemindaian koordinat dibuat dengan menyiapkan pekerjaan sehingga komputer melakukan banyak perhitungan pada rentang panjang ikatan atau sudut suatu molekul. Misalnya, kita dapat melakukan pemindaian koordinat air, dengan sudut ikatan H-O-H dipindai dari 95° sampai 120° pada interval 0,5°. Grafik yang dihasilkan, ditunjukkan di sini, memberi tahu kita bahwa struktur air yang paling stabil adalah struktur yang mempunyai sudut ikatan H-O-H kira-kira 105°, relatif konsisten dengan apa yang kita temukan dalam buku teks kimia.



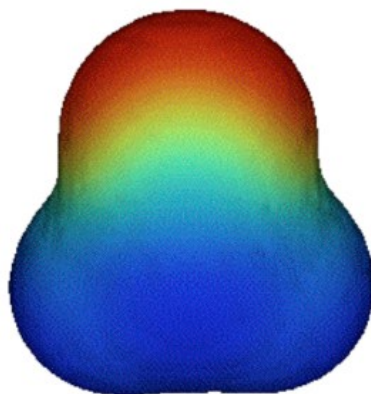
Grafik pemindaian koordinat sudut H-O-H.

10. NMR (nuclear magnetic resonance/resonansi magnetik inti): NMR adalah salah satu teknik dalam spektroskopi, yaitu teknik kimia analitik yang dapat digunakan untuk menentukan informasi tentang molekul, seperti strukturnya. Sebagaimana namanya, NMR memanfaatkan sifat magnetik inti dan dapat menggunakan atribut tersebut untuk menentukan struktur molekul.
11. Kerapatan elektron: kerapatan elektron, yang biasanya ditunjukkan sebagai visualisasi atau citra, memberikan kepada pengguna pemahaman terbaik tentang bentuk nyata molekul. Sebagai contoh, gambar di sini menunjukkan citra kerapatan elektron untuk molekul formaldehida (CH_2O), yang memberi kita gambaran tentang bentuk aktual molekul.



Citra kerapatan elektron formaldehida pada halaman sumber.

12. Potensial elektrostatik (ESP): potensial elektrostatik memberi pengguna gambaran tentang bagaimana molekul akan bereaksi dengan molekul lain. Biasanya, potensial elektrostatik dipetakan pada citra kerapatan elektron, seperti ditunjukkan pada gambar. Skema warna mencerminkan potensial elektrostatik, dengan merah bersifat negatif dan biru bersifat positif. Jika kita mempunyai objek bermuatan positif dan menggerakkannya di sekitar molekul, potensial elektrostatik merupakan ukuran gaya yang “dirasakan” muatan positif tersebut. Pada ujung merah molekul, muatan positif merasakan gaya tarik, karena merah merepresentasikan potensial negatif. Pada ujung biru molekul, muatan positif merasakan gaya tolak sebagai akibat potensial elektrostatik positif. Penentuan potensial elektrostatik sangat berguna dalam mendeskripsikan interaksi molekul dengan molekul lain.



Peta potensial elektrostatik pada kerapatan elektron.

Satuan Fundamental:

Salah satu tantangan lain yang dihadapi pemodel molekul pemula adalah bahwa satuan ukur yang digunakan oleh model molekul tidak akrab. Namun, satuan tersebut tidak lebih sulit daripada satuan ukur lainnya. Mengonversi sebagian besar satuan dalam pemodelan molekul ke satuan yang lebih akrab merupakan hal yang sederhana. Namun demikian, sebagian besar pemodel menjadi nyaman dengan satuan standar ketika keterampilan pemodelannya meningkat. Beberapa contoh satuan dijelaskan di bawah:

Satuan	Konversi
--------	----------

hartree: satuan dasar energi, sama dengan dua kali energi atom hidrogen keadaan dasar	627,5 kcal mole ⁻¹
bohr: satuan atomik panjang (a_0), sama dengan jari-jari orbit Bohr pertama untuk atom hidrogen	0,529 Å (angstrom)
debye: satuan momen dipol	$3,336 \times 10^{-30}$ Coulomb · meter (C · m)

Verifikasi dan Validasi:

Salah satu tantangan yang dihadapi pemodel molekul, dan setiap pengguna teknik komputasi lainnya, adalah validasi dan verifikasi. Tujuan setiap pendekatan komputasi adalah menemukan jawaban yang “benar”. Istilah “benar” bersifat relatif, mengingatkan kita hampir selalu perlu menggunakan pendekatan dalam model agar mampu melakukan perhitungan. Selain itu, setiap perhitungan tunduk pada kesalahan pembulatan, yaitu kesalahan kecil yang terjadi dalam proses komputasi dan dapat terakumulasi pada perhitungan besar. Walaupun semua perhitungan komputasi secara teknis “salah”, jelas bahwa perhitungan tersebut tetap sangat berguna dalam memahami perilaku sistem fisik. Hal ini tentu berlaku dalam kimia komputasi, terutama ketika komputer menjadi lebih kuat dan matematika serta alat perangkat lunak kita menjadi lebih presisi.

Validasi dan verifikasi membantu kita menjawab dua pertanyaan:

1. Validasi: apakah saya membangun model yang tepat? Pertanyaan ini pada dasarnya membahas kimia dari model. Ini membantu menjawab pertanyaan seperti: apakah saya memahami kimia yang sedang saya pelajari? Apakah saya mengajukan pertanyaan yang tepat? Apakah saya menghitung sifat yang tepat? Apakah model yang saya bangun valid?
2. Verifikasi: apakah saya membangun model dengan benar? Pertanyaan ini membahas penggunaan alat komputasi. Ini membantu menjawab pertanyaan seperti: apakah saya menggunakan perangkat lunak dengan benar? Apakah saya telah membangun molekul dengan benar? Apakah saya memahami bagaimana perangkat lunak melakukan perhitungannya? Apakah perangkat lunak bekerja dengan benar?

Ketika pemodel pemula mengembangkan lebih banyak pengalaman dengan teknologi, teknik, dan alat, kemampuan pengguna untuk memvalidasi dan memverifikasi hasil komputasinya juga akan meningkat.

BAB 11: ENERGI TITIK TUNGGAL (SPE) DAN OPTIMASI GEOMETRI

Catatan Kunci:

Struktur-Sifat-Aktivitas Ditinjau Kembali:

Tujuan utama pemodelan molekul, dan barangkali bahkan seluruh kimia, adalah menentukan tiga karakteristik suatu molekul: strukturnya, sifat dasarnya, dan reaktivitasnya dengan molekul lain. Teknik pemodelan molekul memberi peneliti cara yang efisien dan efektif untuk menentukan struktur, sifat, dan/atau aktivitas molekul, dengan cara yang sering melengkapi teknik eksperimen. Dalam banyak kasus, pemodelan molekul dapat digunakan untuk mengarakterisasi molekul yang mungkin tidak disintesis di laboratorium karena berbagai alasan, seperti biaya, keselamatan, dan lain-lain.

Geometri Molekul:

Semua molekul memiliki geometri, yang dicirikan oleh jumlah dan jenis atom, jumlah dan jenis ikatan, panjang ikatan, sudut ikatan, dan dihedral ikatan. Dalam pemodelan molekul, geometri molekul merupakan titik awal suatu perhitungan komputasi. Paket perangkat lunak modern biasanya menyediakan pembangun molekul, yang secara otomatis menentukan panjang ikatan dan sudut yang wajar berdasarkan atom dan ikatan yang terdapat dalam molekul. Geometri molekul dapat ditentukan dengan membangun molekul menggunakan satu atau lebih program perangkat lunak, atau dapat ditemukan secara daring melalui berkas seperti berkas PDB atau melalui basis data daring.

Energi Titik Tunggal:

Energi titik tunggal (single point energy/SPE) adalah perhitungan pemodelan molekul dasar. Perhitungan ini menentukan energi suatu molekul pada geometri molekul tertentu. Energi titik tunggal, kadang-kadang hanya dikenal sebagai energi molekul, biasanya dalam satuan Hartree, yang dapat dikonversi ke istilah energi yang lebih umum seperti kilojoule mol⁻¹ (kJ mol⁻¹), kilokalori mol⁻¹ (kcal mol⁻¹), atau elektron-volt (eV). Setiap perubahan dalam geometri molekul akan mengharuskan perhitungan energi titik tunggal baru dilakukan.

Pemindaian Energi Potensial (PES):

Pemindaian energi potensial (potential energy scan/PES) adalah jenis perhitungan pemodelan molekul yang memungkinkan pengguna menemukan nilai energi terendah untuk sekumpulan geometri molekul yang berbeda. Biasanya, tujuannya adalah menemukan pengaruh satu variabel, seperti sudut ikatan, terhadap energi molekul. Dalam melakukan perhitungan PES, hasil akhirnya biasanya berupa grafik yang menunjukkan perubahan energi molekul sebagai fungsi perubahan variabel geometri.

Optimasi Geometri:

Sebelum melakukan sebagian besar perhitungan pemodelan molekul, molekul perlu dioptimasi menggunakan perhitungan optimasi geometri yang dijalankan pada kimia model tertentu. Mengoptimasi

molekul menghasilkan kombinasi terbaik panjang ikatan, sudut, dan dihedral yang menyebabkan molekul memiliki energi terendah dan karenanya paling stabil. Beberapa molekul sulit dioptimasi, dan mungkin harus dioptimasi beberapa kali menggunakan metode matematika yang semakin kuat. Dalam beberapa kasus, optimasi merupakan fokus perhitungan, tetapi pada kebanyakan kasus pemodel mengoptimasi molekul sebelum memulai perhitungan yang diminati.

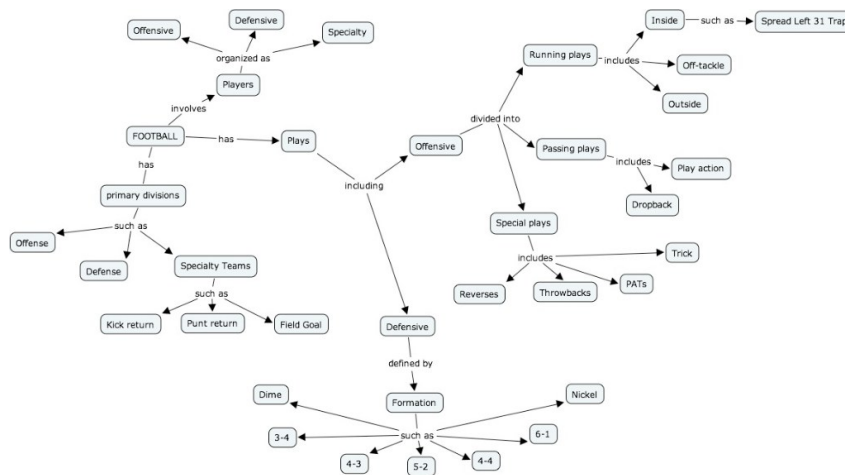
Struktur-Sifat-Aktivitas Ditinjau Kembali:

Bab 2, “Pengantar Pemodelan Molekul”, menyatakan bahwa pemodelan molekul memungkinkan pengguna menentukan tiga hal fundamental yang diminati dari suatu molekul atau sistem molekul:

- Struktur, atau geometri, suatu molekul, yang menjawab pertanyaan “seperti apa rupa molekul?”
- Sifat atau sifat-sifat suatu molekul atau sistem molekul, yang menjawab pertanyaan “karakteristik apa yang dimiliki molekul itu sendiri?”
- Aktivitas atau aktivitas-aktivitas, juga dikenal sebagai reaktivitas, suatu molekul atau sistem molekul, yang menjawab pertanyaan “bagaimana molekul berperilaku di hadapan molekul lain?”

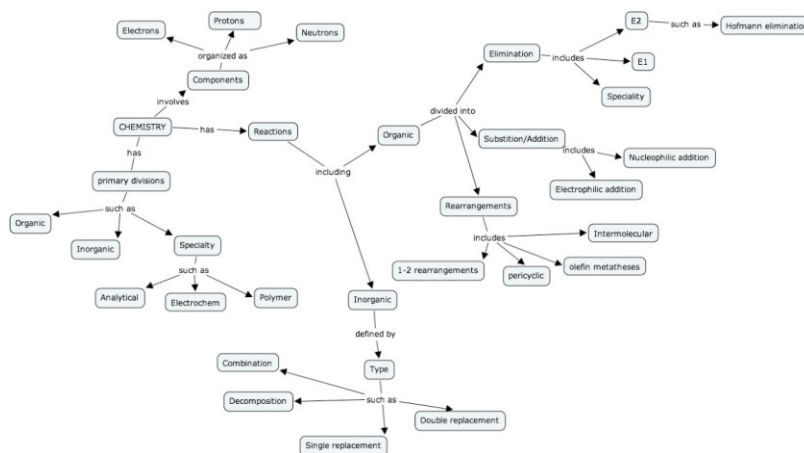
Karakteristik-karakteristik ini disebutkan kembali pada bab sebelumnya, “Pemodelan Molekul Dasar”. Bagian II dari panduan ini berusaha mengeksplorasi model struktur-sifat-aktivitas ini secara lebih rinci. Pembaca disarankan berhati-hati ketika mencoba menggunakan model struktur-sifat-aktivitas secara terlalu harfiah. Beberapa kuantitas yang dapat dihitung mungkin dianggap oleh sebagian orang sebagai “sifat”, sedangkan orang lain mungkin menganggapnya lebih berkaitan dengan reaktivitas. Misalnya, dalam bab ini dan bab-bab berikut, akan disajikan diskusi tentang orbital molekul (MO), khususnya HOMO dan LUMO. Walaupun MO suatu molekul jelas merupakan sesuatu yang selalu dimiliki molekul, MO juga berperan dalam menentukan reaktivitas.

Mungkin ada cara lain untuk menyajikan apa yang dilakukan kimiawan dan apa yang menjadi bahasan kimia. Semoga sebagian besar pembaca panduan ini pernah terpapar pada sepak bola Amerika. Anda seharusnya mengetahui bahwa sepak bola memiliki pemain, dan ada dua sisi atau pembagian utama: serangan dan pertahanan. Anda mungkin mengetahui bahwa ada juga tim khusus, seperti tim kickoff dan tim pengembali punt. Jika Anda sedikit lebih memahami, Anda mungkin mengetahui bahwa ada permainan yang telah ditetapkan. Serangan mempunyai pola permainannya, begitu pula pertahanan. Dengan memusatkan perhatian pada serangan, Anda mungkin mengetahui bahwa ada permainan lari dan permainan operan. Untuk permainan lari serangan, Anda mungkin mengetahui bahwa ada permainan ke dalam, ke luar, dan “off-tackle”. Jika Anda pernah bermain atau melatih sepak bola, Anda mungkin mengetahui bahwa permainan “spread left 31 trap” adalah permainan lari serangan ke bagian dalam, dengan “3-back (tailback)” berlari ke kiri melalui “1-hole (ruang antara center dan lineman ofensif kiri)”. Demikian pula, pertahanan mempunyai formasi berbeda, seperti formasi “nickel”. Diskusi ini ditangkap dalam peta konsep yang ditunjukkan di bawah, dan sama sekali tidak menangkap semua hal yang perlu diketahui tentang sepak bola!



Peta konsep analogi sepak bola Amerika pada halaman sumber.

Kita dapat membuat peta serupa untuk bidang kimia. Sama seperti peta sepak bola tidak menangkap seluruh sepak bola, peta ini juga tidak menangkap seluruh kimia. Meskipun demikian, kita melihat bahwa sebagaimana sepak bola memiliki pemain, kimia juga memiliki komponen (elektron, proton, neutron). Kimia memiliki pembagian utama, seperti kimia organik dan anorganik, serta bidang “khusus”, seperti analitik, elektrokimia, dan kimia polimer. Kimia tidak mempunyai permainan; kimia mempunyai reaksi, dan reaksi ini dapat dikategorikan dalam banyak cara. Misalnya, reaksi eliminasi Hoffman termasuk dalam keluarga organik “permainan”, merupakan salah satu dari beberapa reaksi eliminasi, khususnya jenis E2. Dengan menggunakan peta konsep di bawah, kimia dapat diorganisasikan dan dikategorikan:



Peta konsep bidang kimia pada halaman sumber.

Banyak butir pada peta ini (peta kimia, bukan peta sepak bola!) merepresentasikan “bahan” yang dapat dibantu pemodelan molekul untuk dieksplorasi dan dijelaskan. Misalnya, dalam kimia organik, kita dapat menggunakan pemodelan molekul untuk menghitung berbagai jenis spektra, seperti inframerah (IR), ultraviolet/tampak (UV-VIS), dan resonansi magnetik inti (NMR). Dengan menggunakan teori orbital molekul frontier (frontier molecular orbital/FMO), pemodelan dapat mempelajari reaksi eliminasi. Kompleks koordinasi dalam kimia anorganik juga dapat dimodelkan, untuk melihat apakah kita dapat menciptakan

kompleks koordinasi yang stabil secara matematis, baik untuk mendukung pekerjaan laboratorium maupun sebagai alat prediktif.

Dalam bab ini dan lima bab berikutnya, panduan ini menyajikan informasi tentang sejumlah perhitungan tersebut, dengan beberapa panduan mengenai cara menghasilkannya. Semua perhitungan yang disajikan pada bagian ini disertakan dalam satu atau lebih kegiatan laboratorium yang terdapat dalam Lampiran, dan pembaca didorong untuk menggunakan praktikum-praktikum ini untuk memperoleh pemahaman lebih dalam tentang teknik dan alat pemodelan molekul.

Geometri Molekul:

Salah satu konsep paling dasar dan penting dalam seluruh kimia, termasuk pemodelan molekul, adalah geometri molekul. Secara sederhana, konsep ini mendefinisikan dan didefinisikan oleh struktur molekul. Pada Bab 3 (“Analogi Komputasi”), komponen geometri molekul telah disajikan secara rinci, dan dicantumkan di sini sebagai tinjauan:

1. Jumlah dan jenis atom.
2. Jumlah dan jenis ikatan.
3. Panjang ikatan yang relevan, dalam satuan angstrom atau Å.
4. Sudut ikatan yang relevan, dalam satuan derajat.
5. Sudut dihedral yang relevan, yaitu sudut antara empat atom, yang menandakan bentuk tiga dimensi molekul.

Pembaca dianjurkan meninjau kembali komponen-komponen ini jika diperlukan. Pada Bab 2, pembaca juga diperkenalkan dengan konsep matriks-Z, yaitu cara yang sebagian besar bersifat historis untuk mendeskripsikan geometri molekul. Sebagaimana telah dibahas sebelumnya, sebagian besar paket kimia komputasi modern dilengkapi editor molekul, yaitu program yang memungkinkan pengguna membangun molekul secara grafis, bukan secara numerik melalui berkas teks.

Dalam pemodelan molekul, salah satu tugas paling penting, dan biasanya salah satu yang pertama, yang harus dilakukan oleh pemodel adalah menentukan geometri paling stabil untuk suatu molekul. Dalam dunia eksperimen, struktur molekul sering ditentukan dengan teknik seperti kristalografi sinar-X, dan geometri molekul eksperimental untuk banyak molekul telah ditentukan serta tersedia melalui berbagai cara. Misalnya, ada jenis berkas komputer yang dikenal sebagai berkas “PDB”, yang merupakan singkatan dari “Protein Data Bank”. Contoh berkas PDB untuk aspirin disebut “aspirin.pdb”. Berkas ini dapat ditemukan menggunakan mesin pencari seperti Google. Misalnya, jika seseorang mengetahui nama molekul, pencarian “moleculename.pdb” sering kali akan menemukan hasil.

Sebagai alternatif, seseorang dapat mencari di Google dengan menggunakan notasi “moleculename filetype:pdb”. Misalnya, jika mencari molekul asam benzoat, seseorang dapat mencari “benzoicacid.pdb” atau “benzoic acid filetype:pdb”. Dalam pencarian khusus ini, sebuah berkas teks ditemukan, dan strukturnya ditunjukkan di bawah:

```

COMPND  BENZOIC ACID
AUTHOR  DAVE WOODCOCK 96 07 05
ATOM    1  C      1    1.169 -0.193  0.639  1.00  0.00
ATOM    2  C      1    1.215  1.205  0.782  1.00  0.00
ATOM    3  C      1    0.047  1.967  0.624  1.00  0.00
ATOM    4  C      1   -1.165  1.328  0.325  1.00  0.00
ATOM    5  C      1   -1.213 -0.070  0.183  1.00  0.00
ATOM    6  C      1   -0.043 -0.857  0.336  1.00  0.00
ATOM    7  C      1   -0.043 -2.265  0.198  1.00  0.00
ATOM    8  O      1    1.131 -2.961  0.368  1.00  0.00
ATOM    9  O      1   -1.240 -2.943 -0.112  1.00  0.00
ATOM   10  H      1    2.068 -0.778  0.762  1.00  0.00
ATOM   11  H      1    2.149  1.694  1.014  1.00  0.00
ATOM   12  H      1    0.085  3.041  0.732  1.00  0.00
ATOM   13  H      1   -2.067  1.910  0.203  1.00  0.00
ATOM   14  H      1   -2.149 -0.558 -0.045  1.00  0.00
ATOM   15  H      1   -1.121 -3.476 -1.044  1.00  0.00
TER     16          1
END

```

Struktur ini dapat dilihat menggunakan berbagai penampil PDB gratis. Berkas PDB juga dapat diimpor ke WebMO Molecular Editor dengan menggunakan tombol Import Molecule, kemudian memilih PDB sebagai jenis berkas.

Geometri molekul yang telah dihitung juga dapat ditemukan pada berbagai basis data, seperti basis data NIST Computational Chemistry (<http://srdata.nist.gov/cccbdb/>). Tangkapan layar di bawah menunjukkan contoh pencarian untuk molekul etana (C₂H₈). Basis data khusus ini, sebagaimana berlaku pada sebagian besar sumber daya daring, menyediakan sejumlah terbatas molekul teroptimasi untuk diunduh dan digunakan dalam paket perangkat lunak kimia komputasi.

National Institute of Standards and Technology
Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase
 Release 12 Aug 2005
 NIST Standard Reference Database 101

[I Introduction](#)
[II Experimental data](#)
[III Calculated data](#)
[IV Data comparisons](#)
[V Cost comparisons](#)
[VI Input and output files](#)

MDL MOL file formatted optimized geometries

Please enter the chemical formula(s)

Rules for chemical formula

- Enter a sequence of element symbols followed by numbers to specify the amounts of desired element
- Elements may be in any order.
- If only one of a given atom is desired, you may omit the number after the element symbol.
- Parentheses may be used to group atoms.
- Multiple specifications for an atom will be added. This means that C23 C82 1.4 C83 will be treated the

Contoh pencarian geometri teroptimasi pada basis data NIST Computational Chemistry.

Terlepas dari sumbernya, bagaimana kita tahu bahwa geometri molekul itu “benar”? Geometri molekul yang benar adalah geometri yang memiliki nilai energi terendah, dan hal itu menjadi pokok bahasan bagian berikutnya.

Energi Titik Tunggal:

Barangkali perhitungan paling fundamental dari semua perhitungan pemodelan molekul adalah energi titik tunggal (SPE), yang sering dikenal sebagai energi molekul. SPE adalah energi suatu molekul pada geometri tertentu. Misalnya, jika seseorang menghitung energi molekul asam benzoat di atas, perhitungan menyatakan bahwa energinya adalah -415.924344571 Hartree. Hartree adalah satuan energi yang digunakan dalam kimia komputasi, dan dengan mudah dikonversi ke satuan lain yang lebih familier menggunakan tabel konversi di bawah. Tabel ini akan muncul dalam sejumlah bab dalam panduan ini.

Kemampuan menghitung spektrum UV-Vis suatu molekul dapat membantu penafsiran spektrum eksperimen, menunjukkan orbital-orbital yang terlibat dalam suatu transisi elektronik tertentu, dan juga menjelaskan struktur elektronik molekul tersebut. Langkah pertama dalam perhitungan adalah melakukan optimasi geometri. Salah satu dari empat metode (mekanika molekuler, *ab initio*, semiempiris, atau teori fungsional kerapatan) dapat digunakan untuk tahap ini. Selanjutnya, fungsi gelombang keadaan dasar dihitung. Tahap ini menghasilkan orbital molekul terisi (masing-masing diisi oleh dua elektron) dan orbital molekul tak terisi (virtual). Mekanika molekuler tidak dapat digunakan untuk langkah ini karena metode tersebut tidak menggunakan elektron maupun orbital. Salah satu dari teknik lainnya dapat digunakan.

Berikutnya, dilakukan perhitungan yang mencampurkan sebagian orbital virtual ke dalam fungsi gelombang keadaan dasar sementara geometri dipertahankan tetap. Proses ini memberikan pendekatan terhadap energi keadaan elektronik tereksitasi pada geometri tetap keadaan dasar. Frekuensi transisi dihitung dengan mencari selisih antara energi keadaan tereksitasi dan energi keadaan dasar.

BAB 14: KEADAAN TRANSISI

Catatan Kunci:

Aspek Fundamental

Kimiawan telah menyusun sejumlah teori untuk membantu menjelaskan dan memahami reaksi kimia. Teori tumbukan mengasumsikan bahwa molekul reaktan harus bertumbukan dengan orientasi yang tepat dan dengan energi lebih besar daripada suatu nilai minimum yang dikenal sebagai energi aktivasi (E_a). Teori keadaan transisi menyatakan bahwa dua molekul yang bertumbukan membentuk kompleks teraktivasi, atau keadaan transisi, yaitu pengelompokan atom yang tidak stabil. Kompleks teraktivasi dapat terurai dengan cara berbeda dan kembali menjadi reaktan atau menghasilkan produk. Teori Arrhenius mendeskripsikan hubungan antara konstanta laju k , temperatur T , dan E_a . Energi aktivasi adalah selisih antara energi struktur transisi dan energi reaktan. Struktur transisi serta energinya dapat dihitung, demikian pula energi reaktan dan produk. Kimia komputasi telah menjadi alat penting dalam memajukan pengetahuan kita tentang bagaimana reaksi berlangsung.

Permukaan Energi Potensial

Plot yang menunjukkan bagaimana energi potensial suatu sistem berubah sebagai fungsi struktur disebut permukaan energi potensial. Permukaan energi potensial memiliki beberapa ciri penting. Minimum energi, atau lembah, bersesuaian dengan struktur kesetimbangan suatu molekul tertentu, atau dengan energi relatif reaktan dan produk. Untuk permukaan energi potensial reaksi sederhana $A \rightarrow B$, lintasan antara minimum untuk A dan minimum untuk B adalah lintasan atau profil reaksi, yang kadang disebut koordinat reaksi. Koordinat reaksi biasanya memiliki maksimum energi pada titik pelana. Geometri yang ditemukan pada titik pelana adalah struktur transisi, dan energi struktur ini dapat digunakan untuk menentukan energi aktivasi suatu reaksi.

Koordinat Reaksi

Diagram energi potensial yang memplot energi terhadap koordinat reaksi (atau “kemajuan reaksi”) yang lazim digunakan kimiawan merupakan penampang dari permukaan energi potensial penuh yang mendeskripsikan sistem. Diagram sederhana ini berguna untuk memvisualisasikan energi aktivasi dan apakah suatu reaksi bersifat eksoterm atau endoterm. Diagram semacam ini juga umum digunakan untuk mengilustrasikan penurunan energi aktivasi dalam reaksi kimia yang dikatalisis.

Menghitung Struktur Transisi

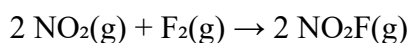
Menemukan geometri struktur transisi yang benar dapat sulit dan melibatkan coba-coba. Ada berbagai metode yang dapat digunakan, dan intuisi kimia merupakan faktor penting. Banyak paket perangkat lunak komputasi memiliki rutin “optimasi keadaan transisi” yang dapat membantu. Setelah suatu struktur yang mungkin berhasil diidentifikasi, perhitungan IR (Bab 13) seharusnya menunjukkan satu frekuensi imajiner (negatif). Frekuensi ini bersesuaian dengan gerak atom yang mengarah menuju struktur berenergi lebih

rendah. Jika satu frekuensi imajiner ditemukan untuk struktur kandidat, ini berarti struktur tersebut memang berada pada titik pelana, tetapi belum tentu merupakan titik pelana pada lintasan reaksi yang menghubungkan reaktan dan produk. Jika struktur transisi yang benar telah ditemukan, animasi mode vibrasi normal yang bersesuaian dengan frekuensi imajiner seharusnya menunjukkan bahwa gerak atom mengarah ke arah reaktan dan produk.

Aspek Fundamental

Kimiawan ingin mengetahui rincian bagaimana reaksi kimia berlangsung pada tingkat atom. Mengapa reaksi tertentu terjadi, tetapi reaksi lain tidak? Jika satu molekul mengalami suatu jenis penataan ulang, bagaimana ikatan lama diputus dan ikatan baru terbentuk? Jika suatu molekul memiliki ikatan yang ekuivalen, apakah ikatan tersebut putus secara serempak atau satu demi satu? Jika suatu reaksi menghasilkan campuran produk, faktor apa yang bertanggung jawab terhadap rasio produk tersebut? Mengapa sebagian reaksi berlangsung cepat sedangkan yang lain lambat, dan mengapa laju reaksi bergantung pada temperatur? Sejumlah teori telah dikembangkan selama bertahun-tahun untuk memberikan jawaban atas pertanyaan semacam ini. Secara eksperimen, tugas ini sulit karena jarak yang sangat kecil dan skala waktu yang sangat singkat. Pekerjaan mutakhir dalam spektroskopi femtosekon (10^{-15} s) mulai menjawab sebagian pertanyaan ini, dan hasil komputasi mengenai struktur transisi terus memberikan wawasan penting.

Laju suatu reaksi kimia bergantung pada temperatur. Untuk reaksi:



hukum laju eksperimen, yang menghubungkan laju reaksi dengan konsentrasi reaktan, diberikan oleh:

$$\text{Laju} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

Tanda kurung siku menyatakan konsentrasi molar. Eksperimen menunjukkan bahwa konstanta laju (k) bervariasi terhadap temperatur. Secara umum, laju reaksi meningkat ketika temperatur meningkat. Teori tumbukan menjelaskan ketergantungan temperatur konstanta laju dengan mengasumsikan bahwa molekul reaktan harus bertumbukan dengan energi lebih besar daripada suatu nilai minimum (energi aktivasi E_a) dan bahwa orientasi tumbukan harus benar agar reaksi terjadi. Ketika temperatur meningkat, molekul fase gas dalam reaksi di atas akan bergerak lebih cepat sehingga menghasilkan lebih banyak tumbukan. Peningkatan kecepatan molekul berarti peningkatan energi kinetik, sehingga lebih banyak tumbukan memiliki energi yang lebih besar daripada E_a . Persyaratan orientasi tidak bergantung pada temperatur. Teori keadaan transisi melangkah lebih jauh dengan mempostulatkan bahwa reaktan yang bertumbukan membentuk kompleks teraktivasi (keadaan transisi) yang dapat terurai untuk membentuk kembali reaktan atau melanjutkan membentuk produk. Dalam istilah termodinamika, teori ini menghubungkan konstanta laju dengan energi bebas Gibbs aktivasi (ΔG^\ddagger), yang sama dengan selisih energi bebas Gibbs antara keadaan transisi dan reaktan. Geometri keadaan transisi yang dimaksud di sini berada pada puncak profil reaksi energi bebas Gibbs (G), bukan profil reaksi energi potensial. Perhatikan bahwa geometri struktur transisi yang dibahas di atas terjadi pada maksimum profil reaksi energi potensial. Walaupun kita biasanya menyebut “keadaan transisi”, yang sering benar-benar kita maksud adalah “struktur transisi”.

Dari sudut pandang komputasi, salah satu pendekatan adalah menggunakan teori Arrhenius yang menghubungkan konstanta laju (k) dengan energi aktivasi (E_a) melalui:

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

dengan A adalah faktor frekuensi

e adalah basis logaritma natural

R adalah konstanta gas ideal

T adalah temperatur absolut

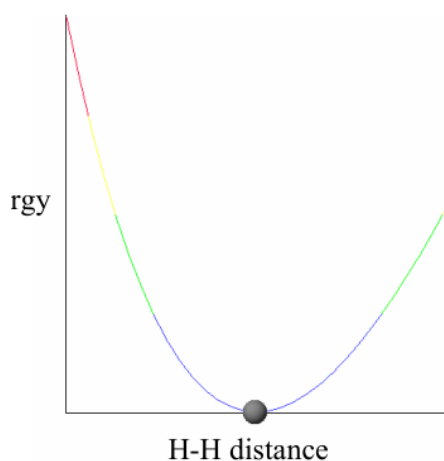
Secara eksperimen, plot $\ln k$ terhadap $1/T$ seharusnya memberikan garis lurus dengan kemiringan $-E_a/R$ dan intersep $\ln A$. Kita juga dapat menghitung energi struktur transisi dan memperoleh E_a melalui:

$$E_a = E_{\text{struktur transisi}} - E_{\text{reaktan}}$$

Teori Arrhenius bersifat pendekatan dan nilai absolut faktor frekuensi A sulit dihitung. Karena itu, sangat sulit menghitung konstanta laju absolut dengan tingkat ketelitian yang tinggi. Jika kita dapat membuat nilai A saling meniadakan (misalnya dengan melihat rasio konstanta laju), hasil yang cukup berguna dapat diperoleh.

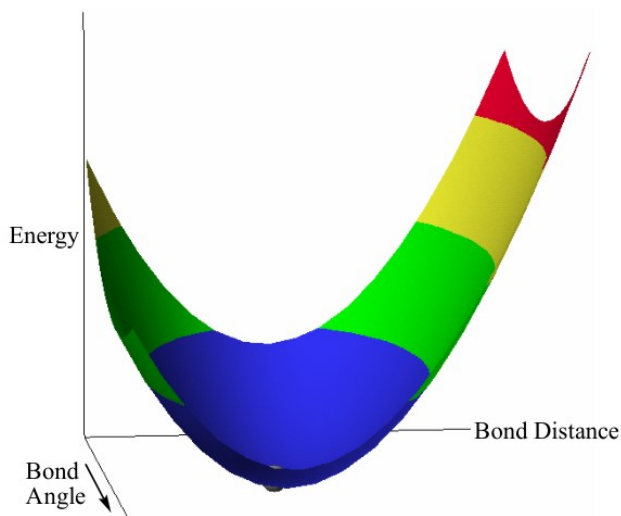
Permukaan Energi Potensial

Permukaan energi potensial menunjukkan bagaimana energi bergantung pada struktur. Permukaan ini akan memiliki dimensi sebanyak jumlah total derajat gerak internal dari sistem yang dikaji. Molekul diatomik ($N = 2$) hanya memiliki satu derajat gerak internal, yaitu panjang ikatan ($3N - 5 = 1$). Dalam kasus ini, permukaan energi potensial berupa plot dua dimensi sederhana dari energi terhadap jarak ikatan, seperti ditunjukkan di bawah untuk molekul H_2 .



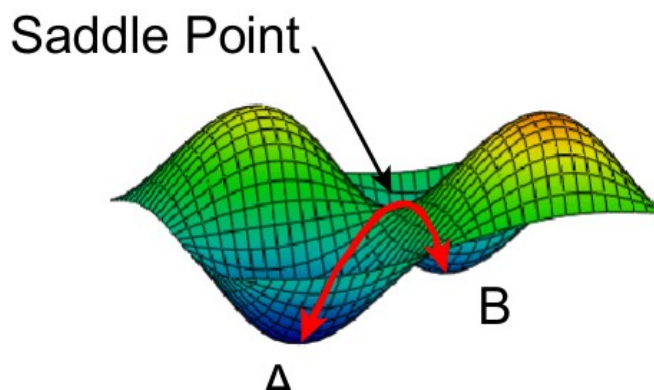
Permukaan energi potensial dua dimensi untuk molekul H₂ sebagai fungsi jarak H-H.

Untuk molekul triatomik taklinear simetris seperti H₂O, permukaan energi potensial tiga dimensi memplot energi (sumbu-z) terhadap panjang ikatan O-H (dengan asumsi kedua panjang ikatan O-H identik) dan sudut ikatan H-O-H (sumbu x dan y).



Permukaan energi potensial tiga dimensi sebagai fungsi sudut ikatan dan jarak ikatan.

Sistem yang melibatkan lebih dari dua parameter struktur tidak dapat diplot secara langsung. Untuk reaksi sederhana seperti $A \rightarrow B$, permukaan energi potensial dapat menunjukkan energi relatif reaktan dan produk, serta lintasan energi minimum, atau koordinat reaksi (ditunjukkan dengan warna merah di bawah), di antara keduanya:



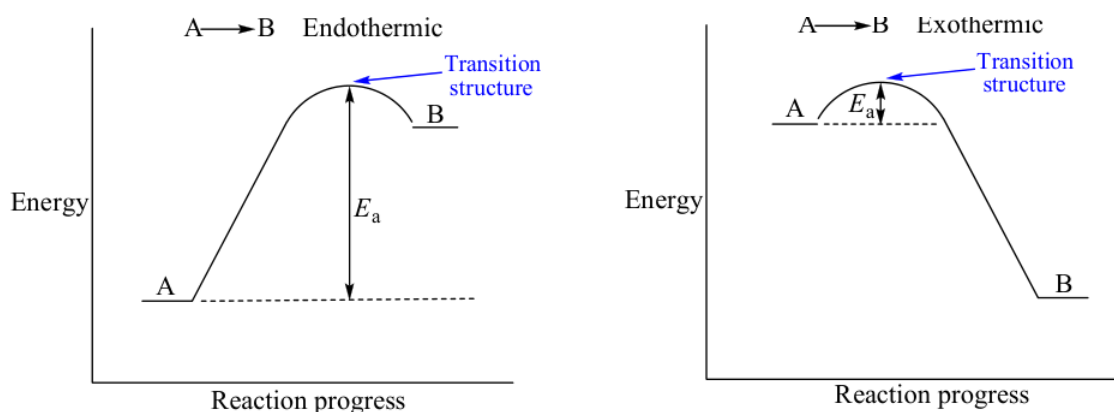
Lintasan reaksi pada permukaan energi potensial yang melalui titik pelana.

Struktur berenergi tertinggi sepanjang koordinat reaksi yang ditunjukkan di atas adalah struktur transisi, yang terletak pada titik pelana. Titik pelana berada pada maksimum energi sepanjang satu arah (koordinat reaksi) dan pada minimum energi pada semua arah selain koordinat reaksi (lihat di atas). Jika kita mengidentifikasi

struktur transisi dengan benar, struktur tersebut seharusnya memiliki satu frekuensi imajiner yang mode normalnya merefleksikan gerak atom yang mengarah menuju reaktan atau produk.

Koordinat Reaksi

Kimiawan sering menyederhanakan gambar di atas yang menunjukkan perubahan energi potensial reaksi umum $A \rightarrow B$ dengan melihat penampang diagram dalam dua dimensi. Dari diagram di atas, tampak bahwa reaksi bersifat endoterm (reaktan memiliki energi lebih rendah daripada produk; reaksi menyerap kalor), seperti ditunjukkan di sebelah kiri:



Profil energi reaksi endoterm dan eksoterm serta posisi struktur transisi.

Reaksi eksoterm umum (reaktan memiliki energi lebih tinggi daripada produk; reaksi melepaskan kalor) ditunjukkan di sebelah kanan. Diagram ini memperjelas bahwa E_a adalah selisih energi antara reaktan dan struktur transisi. Situasi fisik analog melibatkan penggelinding bola berat dari satu lembah, melewati bukit, kemudian membiarkannya menggelinding turun ke lembah lain. Besarnya usaha yang dilakukan untuk “menggelinding ke atas bukit” merepresentasikan E_a . Kemampuan kita untuk memodelkan struktur transisi secara komputasi dan menghitung energinya (serta energi reaktan dan produk) jauh lebih mudah daripada melalui proses eksperimen yang dijelaskan di atas. Perbandingan nilai E_a eksperimen dan terhitung menunjukkan bahwa, bergantung pada tingkat teori yang digunakan dan biaya komputasi yang bersedia kita tangani, hasil yang sangat baik dapat diperoleh. Reaksi yang melibatkan zat berbahaya dan reaksi lain yang sulit diikuti secara eksperimen kini dapat dieksplorasi menggunakan teknologi komputer.

Menghitung Struktur Transisi

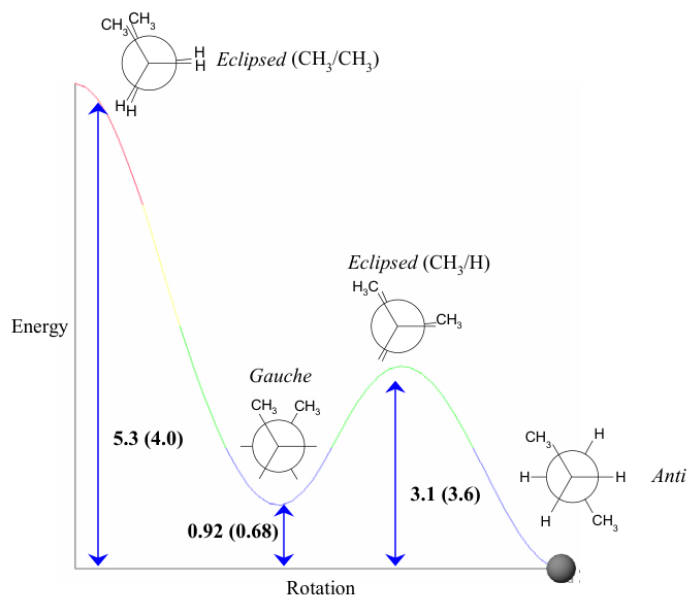
Ketika kimiawan berupaya memperdalam pemahaman tentang reaktivitas kimia, kemampuan menghitung struktur transisi telah memberikan wawasan yang sangat besar. Akan tetapi, perhitungannya dapat sulit, dan metode yang digunakan semuanya melibatkan sejumlah coba-coba. Intuisi kimia dapat membantu memberikan kerangka untuk tebakan awal. Kesulitannya terletak pada penemuan geometri yang benar untuk struktur transisi. Kita dapat memverifikasi bahwa struktur transisi kita mungkin baik dengan menghitung spektrum IR (Bab 13). Jika struktur yang ditemukan memang berada pada titik pelana pada permukaan energi potensial, kita seharusnya melihat satu nilai frekuensi imajiner (negatif). Namun, mungkin saja kita berada

pada titik pelana yang salah pada permukaan energi potensial - bukan titik yang menghubungkan reaktan dan produk. Banyak program yang digunakan untuk menghitung frekuensi vibrasi memungkinkan animasi gerak atom untuk mode normal tertentu. Jika struktur transisi yang ditemukan memang berada pada titik pelana yang benar yang menghubungkan reaktan dan produk, animasi frekuensi imajiner seharusnya menunjukkan gerak atom yang mengarah ke reaktan (pemutusan ikatan) dan produk (pembentukan ikatan).

Sebagaimana dibahas dalam Bab 11, proses optimasi geometri mengarah pada apa yang disebut titik stasioner pada permukaan energi potensial. Titik stasioner dapat berupa minimum (lokal atau global) pada permukaan energi potensial, atau maksimum (lokal atau global). Jika kita berada pada minimum, semua frekuensi vibrasi terhitung akan bernilai positif. Struktur transisi akan terletak pada titik pelana (maksimum lokal) dan dapat diidentifikasi oleh satu frekuensi vibrasi imajiner (negatif). Triknya adalah membangun geometri yang cukup dekat dengan keadaan transisi sehingga optimasi akan menemukan geometri keadaan transisi yang benar. Kebanyakan program perangkat lunak menyertakan rutin "optimasi keadaan transisi". Setelah tebakan yang baik terhadap geometri keadaan transisi dibangun, rutin ini dapat membantu menemukan keadaan transisi, tetapi pendekatan ini tidak selalu berhasil. Menemukan keadaan transisi yang baik sering kali melibatkan coba-coba. Selalu lakukan perhitungan IR dan periksa keberadaan satu frekuensi imajiner. Jelajahi animasi frekuensi ini dan lihat apakah gerak atom mengarah menuju reaktan dan produk. Beberapa contoh dengan kompleksitas yang meningkat diberikan di bawah.

Contoh #1: Konformasi n-butana.

Ketika kita berotasi di sekitar ikatan C₂-C₃ dalam butana, berbagai konformer dengan energi berbeda terbentuk. Konformer berenergi tertinggi (maksimum global) terjadi ketika dua gugus metil saling eklips, akibat tolakan van der Waals (sterik) di antara keduanya. Konformer berenergi minimum (minimum global) terjadi ketika dua gugus metil mengarah ke arah berlawanan, atau anti. Maksimum lain (maksimum lokal) terjadi ketika gugus metil eklips dengan atom hidrogen. Minimum lokal ditemukan pada konformer gauche, seperti ditunjukkan di bawah:



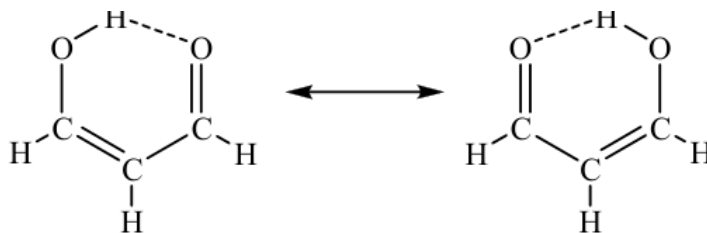
or the relative energies of the different conformers were calculated using

Profil energi relatif konformasi n-butana selama rotasi ikatan C₂-C₃.

Angka untuk energi relatif berbagai konformer dihitung menggunakan DFT (B88-LYP, DZVP) dan dinyatakan dalam kkal mol⁻¹. Nilai eksperimen diberikan dalam tanda kurung. Keempat struktur yang ditunjukkan pada gambar di atas dibangun, dan optimasi geometri dilakukan pada setiap struktur untuk memperoleh energinya. Sudut C₁-C₂-C₃-C₄ ditetapkan pada 120° untuk konformasi eklips berenergi lebih rendah, pada 60° untuk gauche, dan pada 0° untuk konformasi eklips berenergi tertinggi. Untuk memastikan bahwa minimum ditemukan untuk konformasi anti dan gauche, perhitungan frekuensi IR dilakukan pada struktur yang telah dioptimasi, dan semua frekuensi yang ditemukan bernilai positif. Demikian pula, perhitungan frekuensi IR yang dilakukan pada kedua struktur eklips masing-masing memberikan satu nilai frekuensi imajiner (negatif), yang mengonfirmasi bahwa struktur transisi memang telah ditemukan. Selisih nilai energi dihitung, dan nilai eksperimen ditemukan pada situs web Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database milik National Institute of Standards and Technology (lihat: <http://srdata.nist.gov/cccbdb/exprotbar.asp>).

Contoh #2: Transfer Proton dalam Enol Malonaldehida.

Senyawa ini merupakan sistem paling sederhana yang memiliki transfer proton intramolekul antara dua atom oksigen, seperti ditunjukkan di bawah:



Kesetimbangan transfer proton intramolekul pada enol malonaldehida.

Cukup mudah menebak seperti apa keadaan transisinya. Proton akan dibagi sama rata oleh kedua atom oksigen. Pada dua struktur yang ditunjukkan di atas, kita juga mengharapkan adanya ikatan hidrogen antara proton yang terikat oksigen dan oksigen karbonil (berikatan rangkap). Hal ini ditunjukkan dengan garis putus-putus “ikatan lemah”. Jika proton yang terikat pada oksigen diputar menjauh dari oksigen karbonil, tidak ada ikatan hidrogen intramolekul yang hadir, dan kita mengharapkan molekul semacam itu berada pada energi yang lebih tinggi. Jadi, ada tiga struktur yang energinya perlu dihitung. Dua di antaranya juga akan dikenai perhitungan frekuensi IR untuk memastikan bahwa keduanya merupakan minimum dan maksimum (titik pelana) pada permukaan energi potensial. Perhitungan dilakukan menggunakan teori fungsional kerapatan [B3LYP/6-31G(d)]. Hasilnya ditunjukkan di bawah:

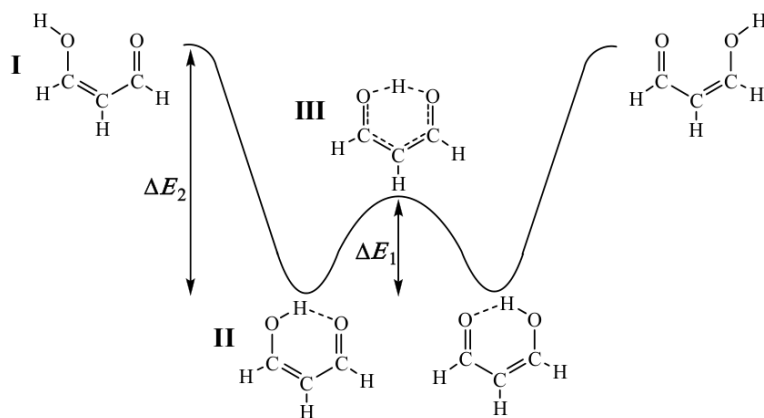


Diagram energi dan struktur I, II, dan III untuk transfer proton malonaldehida.

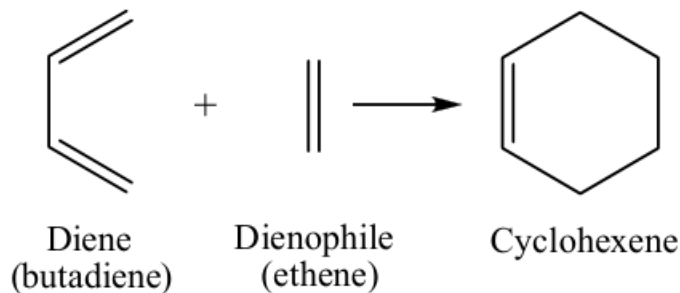
Selisih energi antara senyawa II dan III pada diagram di atas (ΔE_1) adalah 3,5 kkal mol⁻¹ (nilai literatur 4,0). Senyawa I dan II berbeda energi (ΔE_2) sebesar 15,0 kkal mol⁻¹ (nilai literatur 12,4). Untuk memahami lebih lanjut perubahan struktur yang terjadi selama transfer proton, berbagai panjang ikatan untuk senyawa I, II, dan III dikumpulkan dalam tabel berikut. Panjang ikatan “kiri” dan “kanan” mengacu pada struktur di atas.

Panjang ikatan (Å)	Senyawa I	Senyawa II	Senyawa III
O-H (kiri)	0,969	1,005	1,215
O-H (kanan)	n/a	1,689	1,215
C-O (kiri)	1,346	1,322	1,282
C-O (kanan)	1,219	1,244	1,282
O - - - - O	2,865	2,590	2,378
C-C (kiri)	1,350	1,367	1,401
C-C (kanan)	1,465	1,439	1,400

Dari nilai pada baris pertama tabel, panjang ikatan O-H meningkat seiring meningkatnya pembentukan ikatan ke atom O kedua. Ikatan C-O di sebelah kiri memendek dengan meningkatnya karakter ikatan rangkap, sedangkan ikatan C-O di sebelah kanan memanjang. Kedua atom O bergerak jauh lebih dekat pada keadaan transisi ketika proton menjadi terbagi sama tepat sebelum transfer. Panjang ikatan C-C juga berubah selama proses tersebut. Rincian reaksi yang diungkapkan oleh komputasi inilah yang sangat meningkatkan pemahaman kita tentang reaktivitas kimia.

Contoh 3. Adisi Diels-Alder Butadiena dan Etilena.

Contoh terakhir melibatkan dua molekul reaktan terpisah yang bergabung membentuk satu produk. Reaksi Diels-Alder merupakan contoh yang berguna secara sintetik untuk sistem semacam ini. Dalam reaksi ini, diena terkonjugasi bereaksi dengan alkena (dienofil) untuk membentuk cincin beranggota 6:



Reaksi Diels-Alder antara butadiena dan etena membentuk sikloheksena.

Diena memiliki empat elektron π sedangkan dienofil memiliki dua elektron π . Karena itu reaksi ini dikenal sebagai sikloadisi $[4 + 2]$. Empat dari enam elektron π yang ada pada reaktan digunakan untuk membentuk dua ikatan σ baru pada produk.

Reaksi dapat diringkas dalam diagram energi potensial berikut:

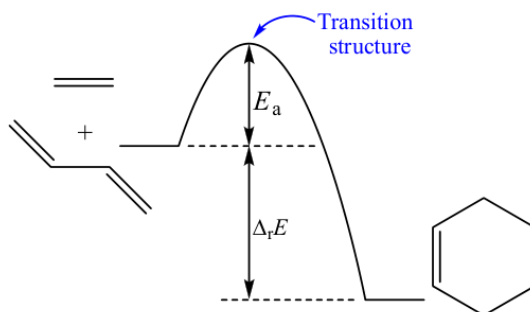
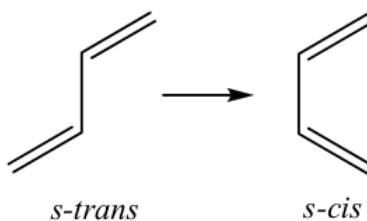


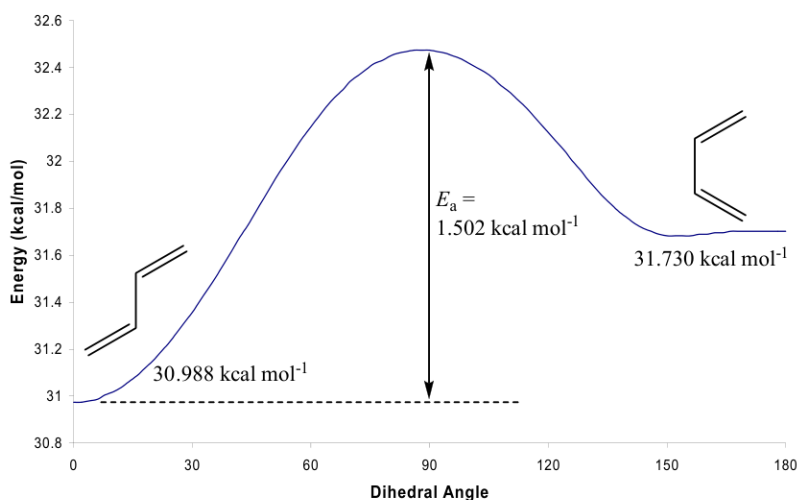
Diagram energi potensial umum untuk reaksi sikloadisi Diels-Alder.

Bentuk butadiena yang paling stabil adalah bentuk *s-trans*. Agar reaksi sikloadisi dapat terjadi, butadiena harus berada dalam bentuk *s-cis* yang berenergi lebih tinggi:



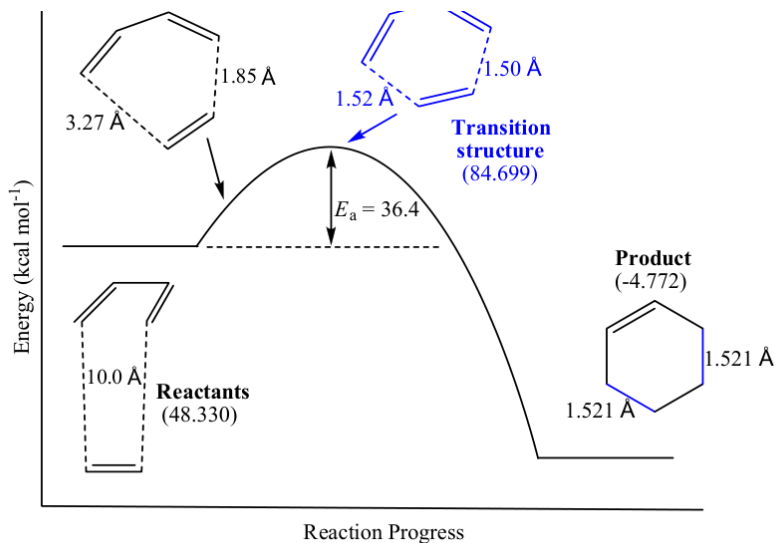
Perubahan konformasi butadiena dari s-trans menjadi s-cis.

Untuk menemukan selisih energi antara kedua konformer ini, kita mengikuti prosedur yang serupa dengan Contoh #1 di atas. Perhitungan dilakukan menggunakan metode semiempiris PM3:



Energi potensial butadiena sebagai fungsi sudut dihedral.

Untuk menemukan E_a bagi reaksi sikloadisi, energi potensial reaktan dihitung ketika reaktan berjauhan dan juga ketika keduanya dibawa semakin dekat. Maksimum energi tercapai (struktur transisi), kemudian produk terbentuk. Perhitungan kembali dilakukan menggunakan metode PM3. Hasil energi untuk reaktan, keadaan transisi, dan produk diberikan dalam tanda kurung. Jarak karbon-karbon untuk ikatan baru juga diberikan:



Profil energi reaksi Diels-Alder, jarak C-C baru, dan energi relatif reaktan, struktur transisi, serta produk.

Nilai E_a sebesar 36,4 kkal mol⁻¹ tidak berbanding sangat baik dengan nilai literatur 27 ± 2 kkal mol⁻¹, tetapi hasil kuantitatif yang akurat memang tidak diharapkan jika menggunakan metode PM3.

Catatan Kunci:

Aspek Fundamental

Termokimia adalah bidang kimia yang membahas hubungan antara energi dan reaksi kimia. Kimiawan ingin mengetahui apakah suatu reaksi kimia yang diusulkan akan bersifat endo- atau eksoterm, apakah reaksi tersebut akan berlangsung menghasilkan produk, atau apakah reaksi tersebut akan menghasilkan campuran reaktan dan produk. Termokimia berupaya menjawab pertanyaan ini dengan melihat sifat termodinamika zat-zat yang terlibat dalam reaksi. Kimia komputasi memungkinkan perhitungan sifat-sifat zat tersebut untuk memberikan jawaban yang dibutuhkan kimiawan, tanpa harus menggunakan cara eksperimen untuk menentukan informasi ini.

Energi Internal

Energi internal (U) adalah jumlah energi kinetik dan energi potensial partikel-partikel yang menyusun suatu sistem. Energi kinetik melibatkan gerak elektron, inti, dan molekul itu sendiri, sedangkan energi potensial terdapat dalam ikatan kimia antaratom dan dalam gaya antarmolekul. Energi internal adalah fungsi keadaan. Fungsi keadaan hanya bergantung pada keadaan sistem saat ini dan sepenuhnya ditentukan oleh variabel seperti temperatur dan tekanan. Ketika suatu sistem berubah dari satu keadaan ke keadaan lain, energi internal berubah dari satu nilai tertentu ke nilai tertentu yang baru. Perubahan energi internal (ΔU) sama dengan selisih energi internal antara keadaan akhir dan keadaan awal. Dalam konteks reaksi kimia, perubahan energi internal adalah selisih antara energi internal produk dan energi internal reaktan.

Entalpi

Entalpi (H) adalah sifat suatu zat yang dapat digunakan untuk menghitung kalor yang dihasilkan atau diserap dalam reaksi kimia. Entalpi juga merupakan fungsi keadaan, dan kita menghitung perubahan entalpi untuk reaksi kimia dengan mencari selisih entalpi antara produk dan reaktan. Entalpi berhubungan dengan energi internal melalui definisi tepatnya:

$$H = U + PV$$

dengan P adalah tekanan dan V adalah volume. Reaksi kimia yang melepaskan energi (eksoterm) cenderung lebih disukai.

Entropi

Entropi (S) adalah ukuran jumlah ketidakteraturan, atau keacakan, dalam suatu sistem. Entropi merupakan fungsi keadaan lainnya. Untuk reaksi yang melibatkan fase berbeda, kita sering dapat memprediksi tanda perubahan entropi. Padatan memiliki struktur yang lebih teratur karena unit penyusunnya (atom, molekul, atau ion) memiliki lokasi tertentu. Cairan memiliki keteraturan lebih rendah (entropi lebih tinggi) karena

unit-unit tersebut kini bergerak bebas di dalam volume cairan. Gas memiliki keteraturan paling rendah (entropi paling tinggi), karena unit penyusunnya bebas bergerak di seluruh volume wadah yang menampungnya. Reaksi kimia yang melibatkan peningkatan entropi cenderung disukai.

Energi Bebas Gibbs

Energi bebas Gibbs (G), atau energi Gibbs, adalah besaran termodinamika yang didefinisikan oleh persamaan:

$$G = H - TS$$

dengan T adalah temperatur. Ketika reaksi kimia berlangsung, baik H maupun S berubah. Perubahan-perubahan ini, yang dinyatakan menggunakan simbol Δ , memungkinkan perubahan energi Gibbs dihitung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Jika ΔG untuk suatu reaksi bernilai positif, reaksi tersebut tidak spontan. Jika ΔG bernilai negatif, reaksi tersebut spontan. Reaksi spontan, setelah dimulai, akan berlangsung hingga selesai.

Menghitung Parameter Termokimia

Bab-bab sebelumnya telah membahas berbagai perhitungan yang semuanya dilakukan pada molekul tunggal dalam fase gas pada temperatur 0 Kelvin. Sifat termokimia yang dibahas di atas bersifat makroskopik dan muncul dari kumpulan besar molekul sejenis. Mekanika statistik menghubungkan perhitungan mikroskopik yang dilakukan sebelumnya dengan sifat makroskopik yang kini menjadi perhatian kita. Mekanika statistik bergantung pada fungsi partisi. Fungsi partisi untuk satu molekul merupakan jumlah suku-suku eksponensial yang melibatkan semua keadaan energi kuantum yang mungkin. Keadaan energi ini melibatkan kontribusi dari mode translasi, rotasi, vibrasi, dan elektronik. Setelah berbagai kontribusi terhadap fungsi partisi dihitung, sejumlah besaran termokimia dan observabel makroskopik dapat dihitung, termasuk U, H, S, dan G. Perhitungan yang dilakukan pada molekul-molekul yang terlibat dalam reaksi kimia yang diminati memungkinkan kimiawan menentukan apakah reaksi tertentu bersifat endo- atau eksoterm, spontan atau tidak spontan, dan sebagainya.

Aspek Fundamental

Reaksi kimia menghasilkan kalor (eksoterm) atau menyerap kalor (endoterm). Dalam perencanaan sintesis kimia, khususnya untuk reaksi berskala besar, penting untuk mengetahui jumlah kalor yang akan dihasilkan atau diserap karena metode yang sesuai untuk membuang atau menyediakan kalor harus dirancang. Kimiawan juga memperhatikan sejauh mana suatu reaksi berlangsung, atau di mana posisi kesetimbangan berada. Sebagian reaksi berlangsung seluruhnya menjadi produk, sebagian menghasilkan campuran kesetimbangan reaktan dan produk, dan sebagian tidak menghasilkan jumlah produk yang berarti sama sekali. Sebelum melakukan reaksi di laboratorium, penting mengetahui apakah sintesis yang direncanakan layak, yaitu apakah jumlah produk yang substansial akan terbentuk.

Termokimia, yang juga disebut termodinamika kimia, dapat membimbing kimiawan dalam memilih di antara beberapa reaksi yang mungkin untuk menghasilkan produk tertentu. Tabel ekstensif (lihat Bab 22) data termokimia tersedia. Nilai yang diberikan dalam tabel ini dapat digunakan untuk menentukan ΔH , ΔS , dan ΔG untuk reaksi yang diminati. Masalahnya adalah bahwa banyak senyawa belum memiliki parameter termokimia yang telah ditentukan, atau seorang kimiawan mungkin tertarik untuk mensintesis kelas senyawa yang sepenuhnya baru sehingga data ini belum tersedia. Dalam kedua kasus tersebut, kimia komputasi dapat digunakan untuk menghitung besaran yang diminati. Sebelum perhitungan ini dibahas, tinjauan terhadap beberapa parameter dan konsep yang terlibat perlu dilakukan.

Energi Internal

Kita telah mendefinisikan energi internal (U) sebagai jumlah energi kinetik dan energi potensial partikel-partikel yang menyusun suatu sistem. Dalam sistem molekuler, energi kinetik hadir dalam gerak elektron, inti, dan gerak translasi molekul itu sendiri. Energi potensial hadir dalam ikatan kimia dalam suatu molekul dan juga dalam gaya antarmolekul. Ketika reaksi kimia terjadi, energi internal sistem berubah dari suatu nilai awal tertentu menjadi suatu nilai akhir tertentu. Karena U adalah fungsi keadaan, rincian bagaimana perubahan energi internal terjadi tidak penting. Artinya, kita tidak memperhatikan secara persis bagaimana reaksi itu berlangsung. Perubahan energi internal (ΔU) ditemukan dengan mengambil selisih antara nilai akhir (U_f) dan nilai awal (U_i):

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Untuk reaksi tertentu, perubahan U dapat ditentukan dengan mencatat pertukaran energi antara sistem termodinamika (campuran reaktan) dan lingkungannya (pelarut, wadah, dan sebagainya). Pertukaran energi melibatkan kalor dan kerja.

Kalor (q) akan mengalir masuk atau keluar dari sistem karena perbedaan temperatur antara sistem dan lingkungannya. Berdasarkan konvensi, kalor yang mengalir keluar dari sistem diberi tanda negatif, dan kalor yang mengalir masuk ke sistem diberi tanda positif. Reaksi eksoterm menghasilkan kalor ($-q$), yang kita deteksi sebagai kenaikan temperatur lingkungan. Reaksi endoterm menyerap kalor dari lingkungan ($+q$), yang kita deteksi sebagai penurunan temperatur. Pengukuran cermat jumlah reaktan yang digunakan dan perubahan temperatur lingkungan memungkinkan data kuantitatif diperoleh.

Bentuk energi lainnya, kerja (w), merupakan hasil dari suatu gaya (F) yang memindahkan objek sejauh jarak tertentu (d), atau:

$$w = F \times d$$

Dalam kimia, kerja biasanya berkaitan dengan produksi gas, yang disebut kerja ekspansi. Misalnya, pembakaran campuran bensin/udara dalam silinder mesin mobil menghasilkan kalor (eksoterm) dan gas yang melakukan kerja dengan mendorong piston. Kerja yang dilakukan oleh sistem (mendorong piston) diberi tanda negatif, sedangkan kerja yang dilakukan terhadap sistem diberi tanda positif.

Energi, baik dalam bentuk kalor maupun kerja, dinyatakan dalam satuan joule (J). Selama reaksi kimia eksoterm, seperti pembakaran bensin, sebagian energi potensial yang tersimpan dalam ikatan molekul-molekul penyusun campuran bensin diubah menjadi kalor dan kerja. Hukum pertama termodinamika menyatakan bahwa energi tidak dapat diciptakan atau dimusnahkan, tetapi dapat diubah dari satu bentuk ke bentuk lain. Dalam kaitannya dengan perubahan energi internal suatu sistem (ΔU), kita dapat menyatakan kembali hukum pertama sebagai:

$$\Delta U = q + w$$

Perubahan energi internal suatu sistem sama dengan jumlah kalor dan kerja.

Entalpi

Untuk reaksi yang dilakukan pada tekanan konstan, seperti tekanan atmosfer untuk reaksi yang dilakukan dalam gelas beker terbuka, kalor reaksi dikenal sebagai q_p . Ternyata perubahan entalpi suatu reaksi (ΔH) sama dengan q_p :

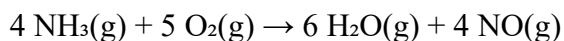
$$\Delta H = H_f - H_i = q_p$$

dengan H_f dan H_i masing-masing adalah nilai entalpi akhir (produk) dan awal (reaktan). Jika nilai entalpi molekul reaktan dan produk diketahui, dimungkinkan untuk menghitung ΔH bagi reaksi apa pun yang diminati. Satuan entalpi biasanya joule per mol (J/mol) atau kilojoule per mol (kJ/mol).

Entalpi tidak dapat diukur secara langsung untuk suatu zat. Perubahan entalpi untuk banyak reaksi telah diukur, dan nilai-nilai ini telah digunakan untuk membuat tabel entalpi pembentukan standar (ΔH_f°) bagi berbagai zat. Superskrip $^\circ$ menunjukkan kondisi standar (298 K, tekanan 1 atm, konsentrasi larutan 1 M). Tabel ini dapat digunakan untuk menghitung perubahan entalpi standar (ΔH°) suatu reaksi:

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{produk}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{reaktan})$$

dengan simbol “ Σ ” berarti “jumlah dari” nilai kalor pembentukan untuk reaktan atau produk, dan n serta m mengacu pada koefisien stoikiometri dari persamaan kimia yang setara. Untuk reaksi:



nilai ΔH_f° yang relevan (kJ/mol) adalah: $\text{NH}_3(\text{g})$, $-46,2$; $\text{O}_2(\text{g})$, 0 ; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $-241,8$; $\text{NO}(\text{g})$, $90,4$. Substitusi nilai ini ke dalam persamaan di atas menghasilkan:

$$\Delta H^\circ = [6(-241,8) + 4(90,4)] - [4(-46,2) + 5(0)] = [-1089,2] - [-184,8] = -904,4 \text{ kJ/mol}$$

Nilai negatif ΔH° menunjukkan bahwa reaksi ini bersifat eksoterm. Entalpi pembentukan standar unsur-unsur dalam keadaan paling stabilnya sama dengan nol. (Perhatikan nilai nol untuk $\text{O}_2(\text{g})$ di atas).

Entropi

Besaran termodinamika entropi (S) mengukur jumlah keacakan atau ketidakteraturan dalam suatu sistem. Karena entropi adalah fungsi keadaan, jumlah entropi untuk sejumlah zat tertentu ditentukan oleh variabel seperti temperatur dan tekanan. Jika variabel-variabel ini tetap, jumlah entropi juga tetap. Satuan umum untuk entropi adalah joule per Kelvin per mol ($J/K \cdot mol$).

Perubahan entropi untuk suatu proses, ΔS , dihitung dengan cara yang sama seperti ΔH dihitung. Perubahan entropi diberikan oleh:

$$\Delta S = S_f - S_i$$

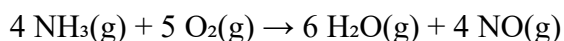
dengan S_f adalah entropi akhir dan S_i adalah entropi awal. Hukum kedua termodinamika menyatakan bahwa entropi total sistem dan lingkungannya selalu meningkat untuk proses spontan. Ini berarti entropi sangat berbeda dari energi. Energi tidak dapat diciptakan atau dimusnahkan selama perubahan kimia, sedangkan entropi diciptakan selama proses spontan.

Penentuan eksperimen entropi suatu zat melibatkan pengukuran kapasitas kalornya pada temperatur yang berbeda. Metode ini berlandaskan hukum ketiga termodinamika, yang menyatakan bahwa zat kristalin sempurna pada 0 K memiliki entropi nol. Ketika temperatur suatu zat dinaikkan, zat tersebut menyerap kalor dan menjadi lebih tidak teratur. Peningkatan entropi berlangsung bertahap, tetapi peningkatan besar dan tajam terjadi selama perubahan fase. Entropi standar, atau entropi absolut (S°), adalah nilai entropi untuk keadaan standar suatu spesies, dengan satuan $J/mol \cdot K$.

Entropi standar untuk zat-zat yang terlibat dalam reaksi kimia dapat digunakan untuk menentukan perubahan entropi (ΔS°) reaksi:

$$\Delta S^\circ = \sum n S^\circ(\text{produk}) - \sum m S^\circ(\text{reaktan})$$

dengan n dan m mengacu pada koefisien stoikiometri dari persamaan kimia setara. Untuk reaksi:



nilai S° yang relevan ($J/mol \cdot K$) adalah: $\text{NH}_3(\text{g})$, 192,5; $\text{O}_2(\text{g})$, 205,0; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 188,7; $\text{NO}(\text{g})$, 210,6. Substitusi nilai-nilai ini ke dalam persamaan di atas menghasilkan:

$$\Delta S^\circ = [6(188,7) + 4(210,6)] - [4(192,5) + 5(205,0)] = [1974,6] - [1795,0] = 179,6 \text{ J/K}$$

Nilai positif ΔS° dapat diprediksi untuk reaksi ini karena 9 mol total reaktan gas membentuk 10 mol total gas dalam produk. Pembentukan jumlah mol gas yang lebih besar berarti peningkatan entropi diharapkan.

Energi Bebas Gibbs

Dalam merencanakan sintesis kimia, seorang kimiawan ingin mengetahui apakah reaksi yang diusulkan benar-benar akan berlangsung menghasilkan produk, yaitu apakah reaksi tersebut spontan. Yang diperlukan adalah cara untuk menentukan spontanitas reaksi. Besaran yang menyediakan cara langsung untuk melakukan hal ini adalah energi bebas Gibbs (G). Energi Gibbs didefinisikan oleh persamaan:

$$G = H - TS$$

dengan T adalah temperatur dalam Kelvin. Energi Gibbs memiliki satuan kilojoule per mol (kJ/mol). Ketika reaksi kimia berlangsung pada temperatur dan tekanan konstan, perubahan entalpi dan entropi terjadi. Perubahan H dan S menghasilkan perubahan energi Gibbs juga, yang diberikan oleh:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Jika reaktan dan produk yang terlibat dalam reaksi berada dalam keadaan standarnya, perubahan energi bebas standar dapat dihitung menggunakan persamaan:

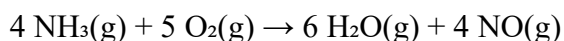
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Untuk reaksi tertentu, kita dapat mencari nilai ΔH_f° dan S° yang diperlukan (jika tersedia) dan menghitung ΔH° serta ΔS° . Jika ΔG° bernilai negatif, maka reaksi spontan. Jika ΔG° bernilai positif, reaksi tidak spontan. Jika ΔG° sama dengan 0, reaksi berada pada kesetimbangan.

Energi bebas pembentukan standar, ΔG_f° , untuk suatu zat didefinisikan sebagai perubahan energi bebas yang terjadi ketika 1 mol zat terbentuk dari unsur-unsurnya dalam keadaan paling stabil pada temperatur dan tekanan standar. Nilai energi bebas pembentukan standar dapat digunakan untuk langsung menghitung ΔG° suatu reaksi menggunakan persamaan:

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{produk}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reaktan})$$

dengan n dan m adalah koefisien stoikiometri dari reaksi kimia setara. Untuk reaksi yang telah kita lihat sebelumnya:



nilai ΔG_f° yang relevan (kJ/mol) adalah: $\text{NH}_3(\text{g})$, -16,7; $\text{O}_2(\text{g})$, 0; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, -228,6; $\text{NO}(\text{g})$, 86,7. Substitusi nilai-nilai ini ke dalam persamaan di atas menghasilkan:

$$\Delta G^\circ = [6(-228,6) + 4(86,7)] - [4(-16,7) + 5(0)] = [-1024,8] - [-66,8] = -958,0 \text{ kJ/mol}$$

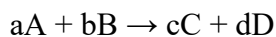
Nilai negatif ΔG° menunjukkan bahwa reaksi ini spontan. Sama seperti entalpi pembentukan standar, energi bebas pembentukan standar untuk unsur-unsur dalam keadaan paling stabilnya sama dengan nol. (Perhatikan nilai nol untuk $\text{O}_2(\text{g})$ di atas).

Reaksi kimia spontan dapat dimanfaatkan untuk melakukan kerja yang berguna. Pikirkan contoh pembakaran bensin kita. Terminologi energi “bebas” digunakan karena perubahan energi bebas adalah energi maksimum yang tersedia (bebas) untuk melakukan kerja berguna. Secara teori, jika suatu reaksi dilakukan untuk memperoleh kerja berguna maksimum (w_{max}), dan tidak ada entropi yang dihasilkan, maka:

$$\Delta G = w_{\text{max}}$$

Dalam kenyataan, jumlah kerja maksimum tidak pernah diperoleh dan sejumlah entropi selalu terbentuk.

Salah satu alasan paling penting untuk menghitung ΔG° suatu reaksi adalah menentukan sejauh mana reaksi berlangsung sebagaimana diberikan oleh nilai konstanta kesetimbangan K. Ingat bahwa untuk reaksi generik:



konstanta kesetimbangan diberikan oleh:

$$K = [C]^c [D]^d \div [A]^a [B]^b$$

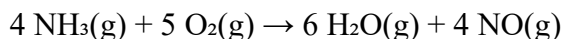
dengan tanda kurung siku menyatakan satuan konsentrasi larutan berupa molaritas. Jika gas terlibat dalam reaksi, konsentrasi dinyatakan menggunakan tekanan parsial gas dalam satuan atmosfer. Nilai K yang besar berarti reaksi memihak produk, sedangkan nilai kecil menunjukkan bahwa reaktan lebih disukai. Nilai yang mendekati 1 berarti campuran kesetimbangan akan mengandung reaktan dan produk. Setelah ΔG° dihitung, nilai K dapat ditemukan menggunakan hubungan:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Jika suatu reaksi terjadi pada kondisi keadaan tidak standar, kita menggunakan kuosien reaksi termodinamika Q sebagai pengganti K. Nilai Q diperoleh dengan cara yang sama seperti K. Hubungan antara ΔG° , ΔG , dan Q diberikan oleh:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Menerapkan hubungan di atas pada reaksi sebelumnya:



dan menyelesaikan nilai K memberikan:

$$K = e^{(\Delta G^\circ / -RT)} = e^{(386,855)} = 1,021 \times 10^{168}$$

Nilai K yang sangat besar memberi tahu kita bahwa reaksi ini sangat memihak produk dan berlangsung sampai selesai sebagaimana dituliskan.

Menghitung Parameter Termokimia

Dalam pembahasan sebelumnya, kita telah melihat betapa bergunanya parameter ΔH_f° , S° , dan ΔG_f° dalam kaitannya dengan reaksi kimia. Bagaimana jika kita tertarik pada reaksi yang mencakup spesies yang nilai-nilai ini tidak tersedia? Bagaimana jika kita dapat menemukan nilai-nilai tersebut, tetapi kondisi reaksi yang diusulkan berada pada temperatur selain 298 K? Dalam situasi ini, kita dapat menghitung sejumlah parameter ini untuk berbagai spesies kimia dan menggunakan hasilnya untuk mempelajari lebih banyak hal tentang reaksi apa pun yang kita minati. Bagian ini melihat beberapa rincian perhitungan tersebut.

Pada bab-bab sebelumnya kita telah menghitung energi titik tunggal, kerapatan elektron, spektra inframerah, dan sebagainya. Semua perhitungan ini dilakukan pada molekul tunggal dalam fase gas pada 0 K. Parameter termokimia yang dibahas dalam bab ini berasal dari interaksi kumpulan besar molekul sejenis. Dengan kata

lain, kita perlu menghubungkan hasil perhitungan yang dilakukan pada satu molekul dengan sifat makroskopik entalpi, entropi, dan energi bebas Gibbs. Mekanika statistik akan membantu kita membuat hubungan ini.

Dalam bab-bab sebelumnya, mekanika kuantum dan persamaan Schrödinger telah diperkenalkan. Mekanika kuantum bergantung pada fungsi gelombang Ψ . Penerapan operator yang sesuai pada Ψ memungkinkan perhitungan berbagai sifat yang diminati. Misalnya, Hamiltonian (H) yang diterapkan pada Ψ memberikan energi (E) menurut:

$$H\Psi = E\Psi$$

Mekanika statistik bergantung pada fungsi partisi molekuler, q (jangan disamakan dengan kalor!). Untuk satu molekul, q adalah jumlah suku eksponensial yang melibatkan semua keadaan energi kuantum yang mungkin, ϵ_i :

$$q = \sum e^{(-\epsilon_i/kBT)} \quad \text{untuk semua keadaan } i$$

dengan k_B adalah konstanta Boltzmann dan T adalah temperatur dalam K. Setelah fungsi partisi molekuler (q) diketahui, fungsi partisi (Q) untuk N molekul identik dapat dengan mudah ditemukan melalui:

$$Q = q^N / N!$$

Setelah fungsi partisi Q ditemukan, sejumlah parameter termokimia dan observabel makroskopik dapat dihitung. Parameter termokimia tersebut mencakup H , S , dan G seperti ditunjukkan di bawah:

$$H = U + PV = k_B T^2 (\partial \ln Q / \partial T)_V + k_B T V (\partial \ln Q / \partial V)_T$$

$$S = (U - A)/T = k_B T (\partial \ln Q / \partial T)_V + k_B \ln Q$$

$$G = H - TS = k_B T V (\partial \ln Q / \partial V)_T - k_B T \ln Q$$

Untuk menemukan Q , terlebih dahulu kita perlu menentukan fungsi partisi molekuler, q . Untuk memperoleh q kita perlu mengetahui semua keadaan energi kuantum yang mungkin. Energi molekuler total (ϵ_{tot}) dapat didekati sebagai jumlah berbagai kontribusi. Kontribusi ini mencakup gerak translasi, rotasi, dan vibrasi serta tingkat energi elektronik:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{elec}$$

Fungsi partisi molekuler total (q_{tot}) kemudian menjadi hasil kali dari beberapa suku:

rtition function (q_{tot}) then becomes a product of terms:

Entalpi total (H_{tot}) dan entropi total (S_{tot}) melibatkan $\ln(q)$ dan dapat dinyatakan sebagai jumlah dari berbagai kontribusi:

H_{tot} and total entropy (S_{tot}) involve $\ln(q)$ and can be expressed as the sum of various contributions:

$$H_{tot} = H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + H_{elec}$$

Untuk menentukan parameter termokimia bagi suatu molekul, frekuensi vibrasi (yaitu hasil spektrum inframerah) mula-mula dihitung. Seperti dibahas dalam Bab 13, geometri awal yang buruk akan menghasilkan frekuensi vibrasi yang buruk. Hal ini akan mengakibatkan parameter termokimia yang keliru, sehingga geometri harus terlebih dahulu dioptimasi, kemudian frekuensi vibrasi dihitung menggunakan tingkat teori yang sama. Setelah frekuensi vibrasi ditentukan, sebagian besar program kimia komputasi akan menghitung berbagai parameter termokimia karena hanya diperlukan sedikit waktu CPU.

Komponen translasi dari fungsi partisi molekuler (q_{trans}) diberikan oleh:

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

dengan M adalah berat molekul molekul tersebut, V adalah volume gas molar, dan h adalah konstanta Planck. Komponen rotasi (q_{rot}) diberikan oleh persamaan:

$$q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3}$$

where σ is related to the symmetry of the molecule and I_i are the moments of inertia. The vibrational component (q_{vib}) is a product of partition functions for each vibrational mode.

dengan σ adalah bilangan yang berkaitan dengan simetri molekul dan I_i adalah momen inersia molekul. Komponen vibrasi (q_{vib}) merupakan hasil kali fungsi partisi untuk setiap vibrasi (q_{v_i}), diberikan oleh:

The total number of vibrations for a nonlinear molecule composed of n atoms is $3n - 6$. The electronic component of the molecular partition function is the number of electronic states typically lie much higher in energy than thermal energy and therefore need not be considered. This means:

$$q_{elec} = 1$$

dengan $3n - 6$ adalah jumlah total vibrasi untuk molekul tak linear yang tersusun atas n atom (lihat Bab 13). Komponen terakhir dari fungsi partisi molekuler adalah bagian elektronik (q_{elec}). Karena keadaan elektronik tereksitasi biasanya terletak jauh lebih tinggi energinya daripada keadaan dasar, hanya keadaan dasar yang perlu dipertimbangkan. Ini berarti:

Dalam membandingkan energi molekul individual (dihitung pada 0 K dengan inti tetap) dengan hasil eksperimen (biasanya diperoleh pada sekitar 298 K dengan inti yang bergetar), diperlukan dua koreksi: (1) energi titik nol (ϵ_0), dan (2) koreksi energi termal.

Pada 0 K suatu molekul tetap memiliki energi vibrasi. Energi ini dikenal sebagai energi titik nol (ϵ_0) dan dapat dihitung dengan menjumlahkan energi yang disumbangkan oleh setiap mode vibrasi (ν_i):

energies of individual molecules (calculated
; (typically gathered at ~298 K with vibrating
o point energy (ϵ_0), and (2) the thermal energy

Sebagian besar program kimia komputasi secara otomatis menghitung energi titik nol dan menambahkannya ke energi total yang dilaporkan. Keluaran program biasanya mencantumkan semua kontribusi terhadap energi total dan juga menentukan nilai ϵ_0 .

Ketika suatu molekul dipanaskan dari 0 K, molekul tersebut memperoleh energi translasi, rotasi, dan vibrasi. Jumlah energi yang diperoleh bergantung pada temperatur yang diminati. Pada suatu temperatur (T) di atas 0 K, perubahan entalpi diberikan oleh:

ated from 0 K, it gains translational, rotational, and
ained depends on the temperature of interest. At so
enthalpy is given by:

dengan R adalah konstanta gas ideal. Komponen translasi dan rotasi mudah dihitung:

gas constant. The translational and rotational

$$\langle T \rangle = \frac{3}{2} RT \quad \text{dan} \quad \langle T \rangle = \frac{3}{2} RT \quad (\text{untuk 1 molekul})$$

Komponen vibrasi kembali melibatkan penjumlahan atas semua mode normal (ν_i), dengan memperhitungkan temperatur yang diminati:

$$\Delta H_{vib}(T) = H_{vib}(T) - H_{vib}(0) = Nh \sum_i \frac{\nu_i}{e^{h\nu_i/k_B T} - 1}$$

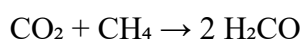
t obtained will depend on the particular program and method used

Keluaran yang diperoleh akan bergantung pada program dan metode tertentu yang digunakan untuk melakukan perhitungan. Seperti dibahas dalam Bab 6, energi yang dilaporkan dari perhitungan mekanika molekuler tidak dirujuk secara eksternal, sehingga tidak akan berguna untuk menyelidiki energetika reaksi kimia.

Metode semiempiris (Bab 8) MINDO/3, AM1, dan PM3 yang tersedia dalam MOPAC (lihat Bab 20) telah diparameterisasi untuk memberikan nilai energi yang wajar. Program akan melaporkan nilai entalpi dan entropi pada berbagai temperatur (200–400 K), termasuk nilai fungsi partisi individual untuk vibrasi,

translasi, dan rotasi. Angka yang paling berguna yang dilaporkan adalah nilai ΔH_f° . Nilai ini dapat dihitung untuk semua reaktan dan produk, dan ΔH° untuk reaksi dapat dihitung sebagaimana ditunjukkan di atas. Nilai ΔH° yang diperoleh dengan cara ini paling baik hanya bersifat semikuantitatif (lihat contoh di bawah).

Metode Hartree-Fock dan Teori Fungsional Kerapatan (masing-masing Bab 7 dan 9), dengan menggunakan program Gaussian atau GAMESS (Bab 18 dan 19), melaporkan nilai entalpi, entropi, dan energi bebas beserta nilai fungsi partisi individual untuk vibrasi, translasi, dan rotasi sebagai hasil dari perhitungan frekuensi vibrasi. Nilai energi yang dilaporkan oleh program-program ini tidak dirujuk secara eksternal; artinya, nilai tersebut tidak dapat langsung dibandingkan dengan nilai eksperimen. Akan tetapi, nilai energi relatif berguna dan dapat digunakan untuk menentukan ΔH° bagi reaksi yang diminati. Hasil yang sangat baik dapat diperoleh untuk reaksi isodesmik, yaitu reaksi dengan jumlah setiap jenis ikatan kimia yang sama pada reaktan maupun produk. Kesamaan jenis ikatan menyebabkan pembatalan galat. Contoh reaksi seperti itu adalah:



Reaksi tersebut memiliki ΔH° yang ditentukan secara eksperimen = $59,9 \pm 0,2$ kkal/mol. Tabel di bawah ini menunjukkan nilai perhitungan representatif:

Metode	Hasil (kkal/mol)
AM1	25,7
PM3	29,9
B88-LYP	58,4

ies:

ethod	Result (kcal/mo
AM1	25.7
PM3	29.9

Tabel sumber: nilai representatif ΔH° untuk reaksi isodesmik.

BAB 16 APLIKASI PEMODELAN MOLEKUL PADA DISIPLIN LAIN

16.1 Catatan Kunci

16.1.1 Menerapkan pemodelan molekul pada disiplin lain

Penggunaan pemodelan molekul/kimia komputasi tidak terbatas pada peneliti dan siswa yang semata-mata tertarik mempelajari topik kimia tradisional, seperti struktur molekul, kinetika, mekanisme reaksi, dan termodinamika. Dalam cakupan yang luas, pemodelan molekul menjadi alat yang semakin penting bagi peneliti dalam disiplin ilmiah lain, seperti ilmu material, ilmu lingkungan, ilmu kehidupan, dan kedokteran. Bab ini menyajikan sejumlah contoh tentang bagaimana teknologi, teknik, dan alat kimia komputasi diterapkan pada disiplin yang berkaitan dengan kimia tetapi berada di luar definisi tradisional kimia murni dan terapan.

16.1.2 Ilmu Material

Ilmu material adalah disiplin yang relatif baru yang berupaya menerapkan berbagai disiplin - kimia, fisika, biologi, matematika, komputasi, dan lainnya - untuk mengarakterisasi senyawa yang memiliki kegunaan bagi masyarakat. Ilmu material mencakup subdomain seperti nanoteknologi, biopolimer, dan kristalografi. Produk yang dikembangkan oleh ilmuwan material memiliki beragam penggunaan dalam semua bidang kehidupan sehari-hari. Kimia komputasi merupakan bagian integral dari disiplin baru ini, yang ditemukan di banyak laboratorium penelitian dan universitas. Contoh dalam bab ini meliputi penguraian quantum dots (QDs) sebagai semikonduktor potensial dan penyelidikan tentang bagaimana air dapat disisipkan di antara lapisan grafit untuk meningkatkan karakter absorptif dan adhesif senyawa tersebut.

16.1.3 Ilmu Lingkungan

Pemodelan dalam ilmu lingkungan bersifat banyak segi, dengan banyak model berada dalam kategori model dinamis, yaitu model yang menghitung perubahan satu atau lebih variabel sebagai fungsi waktu. Model-model ini, yang dibangun di atas matematika persamaan diferensial, memungkinkan para ilmuwan lingkungan dan peneliti memproyeksikan serta memprediksi konsekuensi dari suatu tindakan (seperti pembakaran bahan bakar fosil) terhadap suatu akibat (seperti pemanasan global). Kimia komputasi juga berperan dalam ilmu lingkungan, memungkinkan peneliti menyelidiki isu-isu kimia seperti mekanika dan kinetika reaksi, termodinamika, serta kondisi struktur-sifat-aktivitas lain dari senyawa yang penting secara lingkungan. Contoh dalam bab ini mencakup contoh dari ilmu atmosfer, sebuah makalah tentang senyawa NO_x dan sebuah makalah tentang keadaan transisi senyawa yang berperan dalam produksi smog fotokimia.

16.1.4 Ilmu Kehidupan

Kimia komputasi memainkan peranan penting dalam ilmu kehidupan, terutama mengingat perkembangan dalam bidang biologi molekuler, genomika, proteomika, dan bidang lain. Kemampuan mempelajari senyawa biologis penting secara komputasional memungkinkan ilmuwan kehidupan memahami dengan lebih baik

peran molekul tertentu dalam proses biologis. Sesuai namanya, penelitian biologi molekuler secara khusus didukung oleh kontribusi kimiawan komputasi, dan penelitian biologi molekuler sering mencakup ilmuwan peneliti yang secara khusus dilatih dalam kimia komputasi.

16.1.5 Kedokteran

Kedokteran, terutama farmakologi dan subdisiplin kimia medis, merupakan bidang lain yang secara signifikan memanfaatkan kimia komputasi. Dalam apa yang sekarang dikenal sebagai perancangan obat rasional, kimia komputasi mungkin merupakan alat sentral bagi kimiawan yang ingin mengembangkan senyawa farmasi baru. Dengan menggunakan teknik seperti hubungan kuantitatif struktur-aktivitas (quantitative structure-activity relationships, QSAR), peneliti dapat menyingkirkan sejumlah besar senyawa yang tidak akan berhasil sebagai obat sebelum senyawa tersebut disintesis di laboratorium dan, yang lebih penting, sebelum hewan dikenai penelitian obat eksperimental.

16.2 Menerapkan pemodelan molekul pada masalah ilmiah

Sebagian besar Panduan ini diarahkan untuk mendidik pembaca tentang bagaimana kimia komputasi dilakukan, dengan penekanan pada matematika, metode, dan alat yang digunakan oleh kimiawan komputasi praktisi. Beberapa bagian Panduan ini membahas jenis perhitungan yang dapat dilakukan, disertai deskripsi tentang jenis masalah yang dirancang untuk diselesaikan oleh perhitungan tersebut. Namun, bab ini berupaya menyajikan beberapa contoh masalah dunia nyata yang sedang dipelajari para peneliti dengan bantuan teknologi, teknik, dan alat kimia komputasi.

Sebagaimana dibahas dalam bab-bab sebelumnya, sebagian peneliti memusatkan perhatian pada penelitian yang akan memperbaiki cara kimia komputasi dilakukan, yang telah dideskripsikan sebagai penelitian (kimia komputasi). Memang, Panduan ini menghabiskan sebagian besar halamannya untuk menjelaskan bagaimana seseorang melakukan kimia komputasi. Namun, mayoritas peneliti melihat kimia komputasi sebagai salah satu dari banyak alat dan pendekatan yang dapat digunakan untuk memecahkan masalah menarik. Tentu banyak masalah ini berada dalam ranah kimia murni dan terapan, tetapi semakin banyak masalah di luar domain tradisional kimia yang dikenai pendekatan komputasional. Terminologi penelitian (sains komputasional), di mana komputasi digunakan sebagai sarana untuk mencapai tujuan penelitian ilmiah, dengan cepat menjadi prosedur operasi standar di banyak laboratorium penelitian, baik di sektor swasta maupun akademik.

Bab ini menyajikan beberapa bidang yang menggunakan kimia komputasi secara signifikan sebagai alat dan metodologi penelitian. Contoh-contoh ini hanyalah puncak gunung es, tetapi seharusnya membantu pembaca menghargai bagaimana teknologi ini digunakan untuk menemukan solusi bagi masalah yang menarik dan kompleks. Contoh pada masing-masing bagian berikut berasal dari proyek penelitian independen yang dilakukan oleh siswa SMP dan SMA tingkat lanjut di North Carolina School of Science and Mathematics (NCSSM) di Durham, NC. Proyek-proyek ini diselesaikan sebagai proyek akhir untuk kelas “Introduction to Computational Chemistry”.

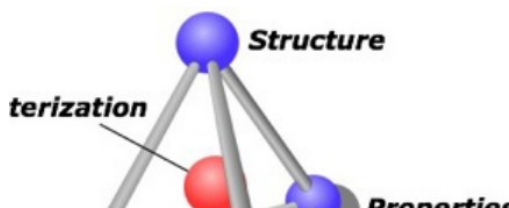
16.3 Ilmu Material

Ilmu material adalah bidang interdisipliner luas yang membentang melintasi banyak ilmu. Wikipedia memberikan sinopsis yang ringkas tetapi menyeluruh tentang disiplin ilmiah yang relatif baru ini:

Ilmu material atau rekayasa material adalah bidang interdisipliner yang melibatkan sifat-sifat materi dan penerapannya pada berbagai bidang sains dan rekayasa. Ilmu ini menyelidiki hubungan antara struktur material pada skala atom atau molekul dan sifat makroskopisnya. Ilmu ini mencakup unsur fisika terapan dan kimia, serta rekayasa kimia, mekanik, sipil, dan elektrik. Dengan perhatian media yang signifikan terhadap nanosains dan nanoteknologi dalam beberapa tahun terakhir, ilmu material terdorong ke garis depan di banyak universitas. Ilmu ini juga merupakan bagian penting dari rekayasa forensik dan rekayasa material forensik, yaitu kajian terhadap produk dan komponen yang gagal.

Sumber: http://en.wikipedia.org/wiki/Materials_science

ring and forensic materials engineering, the study
([wikipedia.org/wiki/Materials_science](http://en.wikipedia.org/wiki/Materials_science))



Gambar 16.1: Representasi visual disiplin ilmu material

Grafik dari Wikipedia, yang ditunjukkan pada Gambar 1, menunjukkan kemiripan kuat dengan salah satu premis dasar Panduan ini, yaitu penekanan pada paradigma struktur-sifat-aktivitas. Bidang ilmu material sangat luas, dengan berbagai subkategori, termasuk nanoteknologi, kristalografi, mikroelektronika, dan biomaterial. Disiplin dasar yang digunakan oleh ilmuwan material mencakup mekanika kuantum, termodinamika, kinetika, dan bidang kimia tradisional lainnya.

Topik dari fisika, seperti mekanika dan fisika keadaan padat, juga merupakan komponen kuat ilmu material. Sifat interdisipliner bidang penelitian ini tidak dapat ditekankan secara berlebihan. Sebagian besar universitas besar sekarang memiliki departemen atau bahkan sekolah ilmu material, dan pertumbuhan jurnal telaah sejawat (termasuk, sebagai contoh, jurnal berjudul Computational Materials Science) berkembang dengan laju yang sangat cepat.

Untuk mengilustrasikan penggunaan kimia komputasi dalam ilmu material, kami menyajikan dua proyek yang dilakukan oleh siswa penelitian kimia komputasi NCSSM. Dalam proyek pertama, Sam Powers (sekarang di MIT) tertarik pada sifat ilmu material dari quantum dots (QDs), yang bertindak sebagai semikonduktor dan memiliki potensi signifikan untuk meningkatkan efisiensi serta efektivitas transistor, LED, dan perangkat optik/pencitraan lainnya. Penelitian Sam bertujuan menentukan struktur optimal untuk senyawa quantum dot - dalam kasus ini, senyawa kadmium selenida (CdSe) - dengan mengarakterisasi

struktur tersebut dan kemudian berusaha menemukan geometri optimal untuk struktur itu. Seperti dapat dilihat dari abstrak (Gambar 2), membuat struktur ini teroptimasi ternyata sulit, memerlukan daya komputasi lebih besar daripada yang tersedia untuk proyek khusus ini; kenyataan ini baru dipahami setelah perhitungannya dijalankan.

Gambar 3 menunjukkan struktur senyawa CdSe. Senyawa ini juga mengandung sejumlah senyawa fosfor. Tujuan pekerjaan komputasional ini, setelah molekul dioptimasi secara struktural, adalah melihat apakah dapat ditentukan bagaimana elektron bermigrasi melalui senyawa tersebut, sehingga berkontribusi pada kemampuannya berperan sebagai semikonduktor. Molekul ini akan berfluoresensi dalam kondisi yang tepat, dan perlu dicatat bahwa siswa tersebut juga mensintesis senyawa ini di laboratorium dan berhasil membuatnya menunjukkan fluoresensi. Tujuan akhir dari keseluruhan pekerjaan ini, topik yang mula-mula menarik siswa tersebut ke proyek ini, adalah melihat apakah hasil kuantum dan efisiensi kuantum dapat ditentukan secara eksperimen dan komputasional. Sebagai catatan samping, siswa tersebut berharap melanjutkan proyek ini setelah masuk MIT pada musim gugur 2008.

Dua siswa lain, Makani Dollinger dan Lindsay Koloff (keduanya sekarang di UNC Chapel Hill), berupaya menentukan sifat adhesif molekul air yang disisipkan di antara bilapis grafit (C16H10), suatu pertimbangan penting dalam bidang nanoteknologi. Abstrak mereka adalah sebagai berikut:

Abstrak

Interaksi antara satu molekul air dan grafit satu-lapis serta dua-lapis dihitung dengan metode ab initio B3LYP. Molekul dimer pirena eclipsed (C16H10)₂ digunakan sebagai model grafit dua-lapis untuk mempelajari pengaruh terhadap molekul air di antara dua lapisan grafit. Model grafit satu-lapis (C16H10) digunakan sebagai acuan untuk menyelidiki pengaruh terhadap orbital molekul dan situs adhesi. Sifat HOMO dan LUMO dianalisis untuk sifat adsorpsi.

Kata kunci: grafit, orbital molekul, HOMO, LUMO, adsorpsi

Senyawa mereka, yang ditunjukkan pada Gambar 4, dioptimasi dengan kimia model B3LYP/3-21G. Peta potensial elektrostatik kemudian dihitung untuk mengidentifikasi orientasi optimal bagi satu molekul air yang “diapit” di antara dua lapisan grafit. Para siswa secara khusus tertarik menentukan orientasi atom hidrogen dalam hubungannya dengan dua bilapis grafit tersebut.

16.4 Ilmu Lingkungan

Ilmu lingkungan merupakan bidang lain tempat komputasi memainkan peranan sentral dan signifikan. Sebagian besar pemodelan yang dilakukan dalam ilmu lingkungan terdiri atas model dinamis, yaitu model yang

Teks utama yang terbaca dalam gambar: Optimasi Quantum Dot menggunakan Gaussian B3LYP STO-3G. Abstrak menyatakan bahwa tiga metode MOPAC (PM3, AM1, dan MNDO) serta GAMESS STO-3G gagal

dijalankan dengan baik; Gaussian AM1 berjalan 60 jam tanpa tanda konvergensi; Gaussian B3LYP/STO-3G berjalan sekitar 230 jam dan tampak menuju konvergensi, tetapi model belum sempat dibiarkan konvergen karena keterbatasan waktu. Pekerjaan lanjutan yang diusulkan adalah membiarkan molekul konvergen dengan basis minimal dan mengoptimasinya dengan basis set yang lebih ketat.

Optimization of a Quantum Dot using Gaussian B3LYP STO-3G *

S. Powers
North Carolina School of Science and Mathematics
Durham, North Carolina

Published online at <http://chemistry.ncssm.edu>

June 2, 2008

Abstract: With the purpose of optimizing a computational model of a quantum dot, 3 Mopac methods PM3, AM1, and MNDO were attempted, as was a GAMESS STO-3G, each of which failed in seconds. A Gaussian AM1 was then attempted, and ran for 60 hours without sign of converging. When a Gaussian B3LYP with basis set STO-3G was run, it ran for about 230 hours and appeared to be converging. In this time, each calculated force was reduced by 2 orders of magnitude, and each was at most one order of magnitude off. However, due to lack of time, the model was not allowed to converge. Future work will include allowing the molecule to converge with this minimal basis set and optimizing it more rigorous basis set. **Key words:** theoretical method, model chemistry, optimization, quantum dot, CdSe

Introduction

Quantum dots are aggregations of atoms that fluoresce when struck by ultraviolet light. The wavelength of the light emitted is directly affected by the size of the quantum dot, thus allowing for a tunable range of colors. The first indication that such behavior occurred is found in a 1960 paper by W.D. Lawson [?], and since that time, QDs have found application as dyes, light emitting diodes, and solar panels.

The essential reason for the fluorescence of any molecule is the band-gap. The band-gap is the gap between the conduction band and the valence shell that electrons cannot, for quantum mechanical rea-

sons, cross without enough energy to do so. In quantum dots, UV light is required to push the electrons to the conduction band from the valence shell, and visible light is emitted when they return. In quantum dots the size of the band gap is variable, and thus the wavelength of the visible light emitted can be changed.

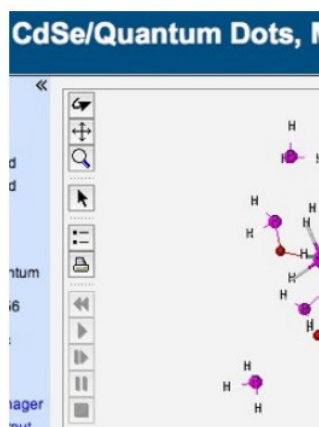
However, though this is understood, if a good computational model of a quantum dot can be produced, other applications can be discovered without the trial and error of a laboratory. Furthermore, if a model can be developed, perhaps new properties of quantum dots can be uncovered that would not otherwise have been known.

Computational Approach

*Correspondence to: powers@ncssm.edu

Figure 16.2: Screenshot of Sam Powers' paper on quantum dots

Gambar 16.2: Cuplikan makalah Sam Powers tentang quantum dots



Gambar 16.3: Senyawa quantum dot kadmium selenida

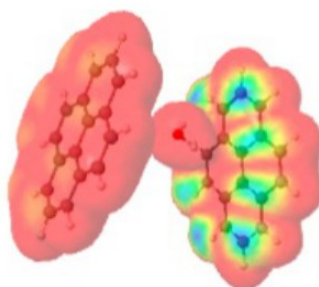


Figure 16.4: Electrostatic potential map for graphite bilayers with water molecule in the mi

Gambar 16.4: Peta potensial elektrostatis untuk bilapis grafit dengan molekul air di tengah

memperhatikan perubahan suatu fenomena terhadap waktu, yang direpresentasikan secara matematis oleh persamaan diferensial $\Delta X/\Delta t$, atau dX/dt , dengan X adalah suatu besaran terukur (misalnya konsentrasi suatu polutan, temperatur udara, atau jumlah bakteri). Model-model semacam ini memungkinkan ilmuwan memproyeksikan dan memprediksi bagaimana suatu sistem lingkungan berubah ketika variabel tertentu diubah. Di samping model lingkungan skala besar seperti prediksi cuaca numerik atau model iklim, kimia komputasi digunakan untuk menelaah detail molekuler dari senyawa yang penting dalam lingkungan.

Dua makalah siswa berikut menunjukkan bagaimana komputasi diterapkan pada ilmu lingkungan. Abstrak makalah pertama ditunjukkan pada Gambar 5, dan membahas bagaimana senyawa yang mengandung nitrogen (seperti NO_x , termasuk NO_2) berkontribusi terhadap polusi dalam kimia troposfer. Makalah ini menerapkan teori orbital molekul, termasuk penentuan celah HOMO/LUMO, sebagai cara untuk mengevaluasi dan membandingkan berbagai senyawa NO_x .

Reactive Activities of Nitrogen-Containing Pollutants in the Environment

T. Hicks, D. Britt, & C. Nance

North Carolina School of Science and Mathematics, Durham, NC

June 5, 2007

Published online on Comp Chem Moodle (moodle.ncssm.edu)

Abstract: We often use computational chemistry methods to solve real world problems. One of the many problems we face today is global warming and air pollution. We decided to look at different nitrogen-containing compounds that are known to have harmful effects on the environment and determine why some are more harmful than others, specifically nitrogen dioxide (NO₂). Using the molecular editor builder of MO on the North Carolina High School Computational Chemistry Server allowed us to have a greater understanding of why NO₂ is more harmful and reactive in the environment. Using Gaussian software we ran each molecule at the Hartree-Fock level with a 3-21G basis set we were able to retrieve useful data relating to the HOMO and ELUMO correlation between the several nitrogen molecules being tested. We began analyzing each compound by running geometry optimization calculations followed by molecular orbital calculations. We used the molecular orbital calculations to retrieve the HOMO-LUMO gap and to compare different molecules, which allowed us to draw reasonable conclusions. In the end it became clear that NO₂ was an outlier when compared to the other nitrogen molecules. This difference could be a major factor in how it reacts in the environment when compared to the others.

Key words: Nitrogen Dioxide, Gaussian, Basis Set, EHOMO, ELUMO, HOMO-LUMO Gap

Gambar 16.5: Abstrak dari makalah siswa dalam ilmu lingkungan

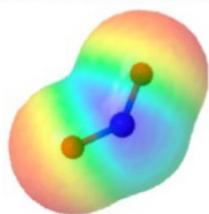
Teks utama yang terbaca dalam gambar: Aktivitas reaktif polutan yang mengandung nitrogen di lingkungan. Abstrak menjelaskan penggunaan metode kimia komputasi untuk masalah nyata berupa pemanasan global dan polusi udara. Senyawa nitrogen yang berbeda dibandingkan, terutama NO₂, dengan perangkat lunak Gaussian pada tingkat Hartree-Fock dan basis set 3-21G. Data EHOMO dan ELUMO digunakan untuk menghitung celah HOMO-LUMO dan membandingkan molekul nitrogen; hasilnya menunjukkan bahwa NO₂ bertindak sebagai pencila dibandingkan molekul nitrogen lain, yang dapat menjadi faktor utama dalam reaktivitasnya di lingkungan.

Gambar 6 menunjukkan cuplikan bagian dari artikel jurnal siswa tersebut. Semua artikel jurnal siswa di NCSSM diwajibkan ditulis mengikuti pedoman editorial Journal of Computational Chemistry (Wiley). Dalam penelitian ini, siswa membuat grafik orbital molekul HOMO/LUMO dan peta potensial elektrostatik untuk mengevaluasi senyawa-senyawa yang berbeda, serta menerapkan sejumlah teknik statistik pada hasil numerik mereka. Pada grafik dalam Gambar 6, kita melihat contoh peta potensial elektrostatik dan tabel yang memuat hasil celah HOMO/LUMO, yang dihitung menggunakan rumus:

$$E_{\text{HOMO/LUMO gap}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (16.1)$$

$$E_{HOMO/LUMOgap} = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (16.1)$$

Nitrogen Dioxide (NO₂) Electrostatic Potential

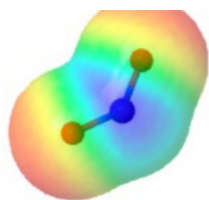


Molecules	CPU Time (secs)	EHOMO (Hartrees)	ELUMO (Hartrees)	HOMO-LUMO Gap
NO	10.5	-0.44079	0.13111	0.5719
NO ₂	10.5	-0.4892	0.05264	0.54184
NO ₂ ⁻¹	10.6	-0.19062	0.36486	0.55548
N ₂ O ₅	10.7	-0.5077	0.0249	0.5326

We also used Logger Pro Version 3.4.1 to graph the number of atoms in each compound vs. the EHOMO-ELUMO gap of each compound. This data resulted in a scatter plot displayed below:

Figure 16.6: Sample results section from MO theory analysis of NO_x compounds

Gambar 16.6: Contoh bagian hasil dari analisis teori orbital molekul senyawa NO_x



molecules	time (secs)	(Hartrees)	(Hartrees)	Gap
NO	10.5	-0.44079	0.13111	0.5719
NO ₂	10.5	-0.4892	0.05264	0.54184
NO ₂ ⁻¹	10.6	-0.19062	0.36486	0.55548
N ₂ O ₅	10.7	-0.5077	0.0249	0.5326

We also used Logger Pro Version 3.4.1 to graph the number of atoms in each compound vs. the EHOMO-ELUMO gap of each compound. This data resulted in a scatter plot displayed below:

Figure 16.7: Sample results section from MO theory analysis of NO_x compounds

In the second paper, written by Khan, Gromlich, and Somervell, transition state methods are applied to the atmospheric chemistry of photochemical smog. By applying transition state calculations to the atmospheric degradation of a variety of compounds, the paper looked to determine if some of those chain reaction mechanisms might be susceptible to manipulation by external means. Figure 8 shows a screenshot of the abstract for this paper.

Figure 9 shows a section of the results for the transition state calculations on photochemical

Gambar 16.7: Contoh bagian hasil dari analisis teori orbital molekul senyawa NO_x

Pada makalah kedua, yang ditulis oleh Khan, Gromlich, dan Somervell, metode keadaan transisi diterapkan pada kimia atmosfer smog fotokimia. Dengan menerapkan perhitungan keadaan transisi pada degradasi atmosfer berbagai senyawa, makalah tersebut berupaya menentukan apakah sebagian mekanisme reaksi berantai itu mungkin rentan terhadap manipulasi melalui cara eksternal. Gambar 8 menunjukkan cuplikan abstrak makalah ini.

Gambar 9 menunjukkan bagian hasil untuk perhitungan keadaan transisi pada smog fotokimia.

Transition States of Reactions Involved in Photochemical Smog Creation

Monis Khan, Matt Gromlich, Lenora Somervell
North Carolina School of Science and Mathematics, Durham, NC

Received 1 June, 2008; Accepted 2 June, 2008
Published online on Comp Chem Moodle (moodle.ncssm.edu)

Abstract: Atmospheric reactions are commonly-occurring processes which lead to tropospheric air pollution. These atmospheric reactions often involve free radicals which propagate rapidly, creating more free radicals. Transition states, which are only found through computational chemistry, are useful in learning the kinetics of these atmospheric reactions and radicals. Once the kinetics for the reaction are found, there is a possibility of developing processes that stop transition states from forming. If such a possibility existed, harmful atmospheric reactions could be eliminated or reduced. To determine these transition states, semi-empirical MOPAC/PM3 calculations, transition state optimizations, and vibrational frequency calculations were performed for each reactant and product in three chosen atmospheric degradation equations. WebMO was used as an interface to build molecules involved in the atmospheric reactions. These calculations provided information on the heat of formation values (H_f) for each molecule. A comparison was made and the H_f of each transition state was found to be equivalent to the H_f of each product. The equivalence of these values depicts the rate of the reactions in the atmosphere.

Keywords: Transition state, ozone, kinetics, heat of formation, free radical

Gambar 16.8: Keadaan transisi reaksi yang terlibat dalam smog fotokimia

Teks utama yang terbaca dalam gambar: Abstrak makalah menyatakan bahwa reaksi atmosfer merupakan proses umum yang menyebabkan polusi udara troposfer. Reaksi tersebut sering melibatkan radikal bebas yang memperbanyak diri secara cepat. Keadaan transisi, yang hanya ditemukan melalui perhitungan komputasional, berguna untuk mempelajari kinetika reaksi atmosfer dan radikal bebas. Perhitungan MOPAC/PM3, optimasi keadaan transisi, dan frekuensi vibrasi dilakukan untuk reaktan dan produk dalam beberapa persamaan degradasi atmosfer. Perbandingan panas pembentukan menunjukkan hubungan antara nilai keadaan transisi dan produk serta menggambarkan laju reaksi di atmosfer.

In the C_3H_6OH transition state, the C-C and C-O bond lengths were 0.8 angstroms and 0.09 angstroms less than those in C_3H_6OH . The C-H bond lengths were 0.02 angstroms greater than those in C_3H_6OH . The C-C-C, C-C-O, and some of the C-C-H bonds were larger than those in C_3H_6OH . The C-C-H bonds ranged from 108.51 – 120.06 degrees.



	C_3H_6O H	C_3H_6O H TS	C_3H_6OH TS
C-C bond (Å)	1.54	1.46	1.48
C-O bond (Å)	1.5	1.41	
C-H bond (Å)	1.09	1.09	1.11
O-H bond (Å)	1.05	0.95	
C-C-C angle °	109.47	119.32	
C-C-O angle °	109.47	116.13	
C-C-H angle °	109.47	108.51	112.12
	H_2O_2	H_2O_2 TS	
O-O bond (Å)	1.46	1.47	
O-H bond (Å)	1.05	0.94	
O-O-H angle °	109.47	100.67	

Conclusions

For most reactions, the transition state heat of formation value is either at a maximum or a

Figure 16.9: Sample results of transition state calculations on smog formation

16.5 Life Sciences

Gambar 16.9: Contoh hasil perhitungan keadaan transisi pada pembentukan smog

16.5 Ilmu Kehidupan

Kimia komputasi sering ditemukan dalam domain ilmu kehidupan, terutama dalam bidang biologi molekuler, genomika, proteomika, dan biokimia. Semakin lama, garis buatan antara kimia dan biologi semakin terkikis, dan ahli biologi modern harus sangat memahami ilmu kimia, demikian pula sebaliknya.

Dalam makalah penelitian sains komputasional mereka, Newsome dan Jones melakukan analisis komputasional terhadap struktur dan sifat sitokrom c oksidase, suatu enzim yang sangat penting secara biokimia. Gambar 10 menunjukkan abstrak dan kata kunci makalah tersebut. Dalam makalah ini, para peneliti menggunakan teori orbital molekul untuk menentukan persamaan dan perbedaan antara lima inhibitor sitokrom c oksidase. Melalui analisis orbital terdepan, khususnya LUMO, para peneliti menentukan bahwa terdapat perbedaan potensial yang dapat diukur dalam potensi berbagai inhibitor berdasarkan nilai LUMO.

Gambar 11 menunjukkan cuplikan protein sitokrom c oksidase. Perhatikan bahwa ini merupakan struktur besar, dan peneliti siswa memusatkan pekerjaan penelitian mereka pada pengaruh berbagai senyawa, termasuk azida, formaldehida, sianida, hidrogen sulfida, dan karbon monoksida sebagai calon inhibitor sitokrom c oksidase (CCOIs). Molekul-molekul ini merupakan molekul kecil dan karena itu sangat dapat diterima untuk melakukan perhitungan ab initio.

Comparison of Reactive Molecular Orbitals Found in Cytochrome C Oxidase Inhibitors

Alex Newsome and Michael Jones

North Carolina School of Science and Mathematics, Durham, NC

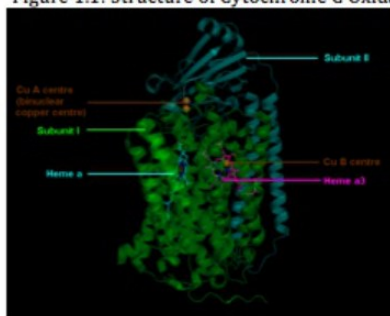
Received 2 June, 2008

Abstract: A category of very potent poisonous drugs is the Cytochrome C Oxidase Inhibitor family. These drugs target a vital protein in cells of organisms, and interact with the component in ways that prevent it from being used in biological processes. Once this protein has been disabled, the body is unable to function and death will inevitably occur. These Oxidase inhibitors vary in structure, but have common trends in their molecular make-up that allow them to continue their function as highly electronegative disrupters in the mitochondria. The purpose of this experiment is to observe five Cytochrome C Oxidase Inhibitors and draw conclusions based on correlations between their potency in the body and their reactive molecular orbitals. The hypothesis is that the LUMO of these molecules will show a strong correlation between their energy values and potency. After calculating these molecular orbitals and other attributes of the molecules using HF/6-311*G(d,p)//HF/6-311*G(d,p), it was found that the LUMO did indeed provide strong evidence in determining the potency of the compounds, proving the hypothesis. It was also noted that the HOMO and LUMO provided more accurate correlations together than either did when separate. It was also confirmed that there was no accurate trend between the electrostatic potential or dipoles of the molecules and their potency.

Gambar 16.10: Abstrak dari makalah siswa dalam ilmu kehidupan

Teks utama yang terbaca dalam gambar: Perbandingan orbital molekul reaktif pada inhibitor sitokrom c oksidase. Abstrak menyatakan bahwa inhibitor sitokrom c oksidase merupakan kelompok obat/racun yang sangat kuat karena menargetkan protein vital dalam sel organisme. Lima inhibitor dianalisis untuk mencari korelasi antara potensi dalam tubuh dan orbital molekul reaktifnya. Hipotesisnya adalah bahwa LUMO molekul-molekul tersebut menunjukkan korelasi kuat dengan potensi. Setelah menghitung orbital dan atribut molekul dengan HF/6-311G(d,p), LUMO terbukti memberikan bukti kuat dalam menentukan potensi senyawa; HOMO dan LUMO bersama-sama memberikan korelasi yang lebih akurat daripada masing-masing secara terpisah.

Figure 1.1: Structure of Cytochrome C Oxidase



e 16.11: Screenshot of the *cytochrome c oxidase* protein

Gambar 16.11: Cuplikan protein sitokrom c oksidase

16.6 Kedokteran

Salah satu disiplin terbesar untuk penerapan metode komputasional adalah bidang medis, terutama ilmu farmasi, seperti kimia medis. Salah satu teknik terpenting dalam kimia medis adalah hubungan kuantitatif struktur-aktivitas, atau QSAR. Dalam QSAR, penelitian berupaya menguantifikasi suatu aktivitas biologis, seperti kemampuan suatu senyawa untuk memberikan efek terapeutik medis, berdasarkan satu atau lebih karakteristik struktural terukur. Peneliti QSAR akan mengembangkan himpunan uji senyawa yang memiliki hubungan dengan aktivitas target, dan berusaha mengembangkan persamaan regresi linear yang kemudian dapat digunakan untuk memprediksi potensi bahwa senyawa baru akan memiliki hasil yang serupa atau lebih baik untuk aktivitas biologis. Gambar 12 menunjukkan contoh dataset uji, dengan π , σ , dan $E_s(\text{meta})$ semuanya merupakan karakteristik struktural yang dapat diukur di laboratorium dan/atau secara komputasional. Aktivitas biologis ditampilkan sebagai $\log(1/C)$, dengan C adalah konsentrasi minimum yang diperlukan untuk menyebabkan efek terapeutik. Persamaan 16.2 menunjukkan representasi regresi linear QSAR dari dataset ini.

Setelah peneliti memiliki persamaan QSAR, ia kemudian dapat mencari senyawa yang memiliki nilai optimal karakteristik struktural (dalam kasus ini, π , σ , dan $E_s(\text{meta})$) yang akan menghasilkan nilai tertentu untuk aktivitas biologis ($\log(1/C)$). Misalnya, jika target untuk $\log(1/C)$ adalah 10,250, dan menggunakan persamaan pada Persamaan 16.2, peneliti perlu mengembangkan senyawa yang memiliki karakteristik struktural $\pi = 1,446$, $\sigma = 1,160$, dan $E_s(\text{meta}) = 0,00$. Senyawa dengan karakteristik ini kemungkinan akan memiliki aktivitas biologis yang berada pada atau dekat dengan target yang ditetapkan pada 10,25.

If a researcher has the QSAR equation, s/he can then look to find the optimal values of the structural characteristics (in this case, π , σ , and $E_s(\text{meta})$) that will result in a specific value for the biological activity ($\log(1/C)$). For example, if the target is 10.250, and using the equation in Equation 16.2, the researcher would look for a compound that had the structural characteristics of $\pi = 1.446$, $\sigma = 1.160$, and $E_s(\text{meta}) = 0.00$. A compound with these characteristics would likely have a biological activity that is close to 10.25.

$p\text{-}Y$	π	σ^+	$E_{s(\text{meta})}$	$\log(1/C)_{\text{obs}}$	Calc. $\log(1/C)$
H	0.00	0.00	1.24	7.46	7.82
H	0.13	0.35	0.78	7.52	7.45
F	0.15	-0.07	1.24	8.16	8.09
H	0.76	0.40	0.27	8.16	8.11
F	0.91	0.33	0.27	8.19	8.38
H	0.94	0.41	0.08	8.30	8.30
H	1.15	0.36	-0.16	8.40	8.61
H	0.51	-0.07	0.00	8.46	8.51
F	1.09	0.34	0.08	8.57	8.57
Cl	0.70	0.11	1.24	8.68	8.46
F	0.00	0.11	0.00	8.80	8.70

Gambar 16.12: Contoh dataset uji QSAR

$$\log(1/C) = 1.259\pi - 1.460\sigma + 0.208E_s(\text{meta}) + 7.619 \quad (16.2)$$

Proyek QSAR oleh Gold, Nutz, dan Ravindranatha berupaya menentukan metode komputasional mana yang akan menjadi prediktor terbaik bagi panas pembentukan (ΔH_f) untuk berbagai komponen

dalam mekanisme reaksi aspirin (asam asetilsalisilat). Dalam makalah ini, “terbaik” dideskripsikan sebagai yang paling mendekati nilai eksperimen yang ditemukan di laboratorium farmakologi. Tujuan keseluruhan penelitian ini adalah mengukur akurasi dan efektivitas komputasional berbagai metode komputasi pada senyawa obat. Gambar 13 menunjukkan contoh hasil yang ditemukan oleh peneliti siswa dalam proyek ini.

6. MEDICINE

13

the aspirin (acetylsalicylic acid) reaction mechanism. In this paper, “best” was described as most sely approximating the experimental values found in the pharmacology laboratory. The overall al of this research as to measure the accuracy and computational effectiveness of various compu- tional methods on medicinal compounds. Figure 13 shows a sample of the results found by the ident researchers in this project.

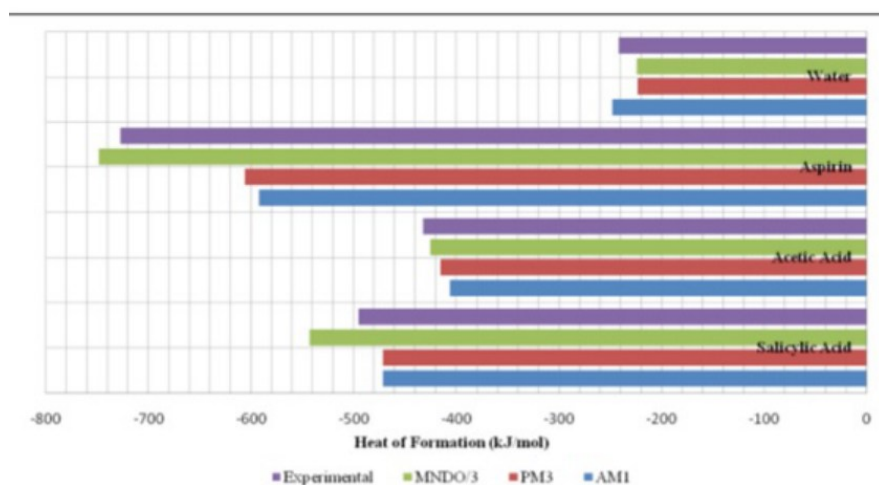


Figure 16.13: Comparison of ΔH_f of Water, Aspirin, Acetic Acid, and Salicylic Acid with MNDO/3,

Gambar 16.13: Perbandingan ΔH_f air, aspirin, asam asetat, dan asam salisilat dengan MNDO/3, PM3, dan AM1 terhadap nilai eksperimen

BAB 18: GAUSSIAN

Catatan Kunci:

Dasar-dasar Gaussian:

Gaussian adalah paket perangkat lunak kimia kuantum kelas sangat tinggi, tersedia secara komersial melalui Gaussian, Inc. Perangkat lunak ini berjalan pada hampir semua platform komputer, termasuk Microsoft Windows, Macintosh OS, dan semua varian Unix. Selain itu, Gaussian dapat diakses melalui alat antarmuka berbasis Web seperti WebMO. Gaussian adalah perangkat lunak paling kuat yang tersedia bagi pendidik dan peneliti siswa melalui North Carolina High School Computational Chemistry server. Saat ini, Gaussian03 (G03) tersedia. “03” mengacu pada tahun - 2003 - ketika perangkat lunak tersebut diterbitkan. G03 adalah versi terbaru.

Menjalankan Job Gaussian:

Dalam sebagian besar program perangkat lunak pemodelan molekul, perhitungan yang dikirim dikenal sebagai job. Job Gaussian mudah dijalankan menggunakan antarmuka WebMO. Setelah Anda membangun molekul dan memilih Gaussian sebagai mesin komputasi, antarmuka WebMO menyediakan serangkaian opsi melalui menu pull-down. Staf kimia komputasi Shodor telah menyesuaikan menu pull-down untuk menyediakan jumlah opsi yang wajar, tetapi tidak berlebihan, bagi pendidik dan peneliti siswa. Dengan menggunakan tab Advanced, penyesuaian lebih lanjut dapat dibuat oleh pengguna menggunakan berbagai opsi kata kunci.

Kata Kunci Gaussian:

Gaussian memiliki daftar kata kunci yang panjang, yaitu opsi tambahan dan perluasan untuk suatu perhitungan. Sebagai contoh, jika kita mencoba menentukan di mana elektron terdistribusi di seluruh molekul (perhitungan yang dikenal sebagai analisis populasi), kita dapat menentukan jenis analisis populasi tertentu yang ingin dijalankan. Tanpa pilihan kata kunci (yang dimasukkan menggunakan tab Advanced pada jendela konfigurasi WebMO Job), perangkat lunak secara default (otomatis memilih) analisis populasi Mulliken.

Menafsirkan Keluaran Gaussian:

Salah satu keuntungan antarmuka WebMO yang menghubungkan pengguna ke Gaussian adalah bahwa hampir semua hasil penting yang berasal dari menjalankan perhitungan Gaussian secara otomatis ditampilkan pada jendela View Calculated Quantities di WebMO. Akan tetapi, masih dimungkinkan untuk melihat seluruh file keluaran berbasis teks yang dihasilkan dengan perhitungan Gaussian. Tutorial singkat tentang cara membaca keluaran ini disertakan kemudian dalam bab ini.

Pemecahan Masalah Job Gaussian:

Sebagian besar job Gaussian akan berjalan sampai selesai dengan sukses dan tidak gagal, dengan asumsi molekul yang dihitung berukuran dan berstruktur wajar. Kadang-kadang suatu job gagal tanpa alasan yang jelas dan dapat langsung dimulai ulang. Tip pemecahan masalah lain dijelaskan lebih rinci kemudian dalam bab ini.

Alat Pendukung Gaussian:

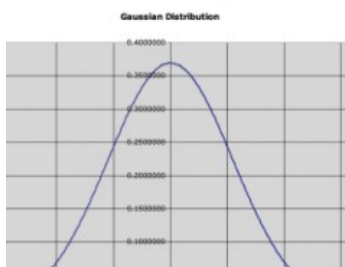
Ada sejumlah program perangkat lunak pendukung yang membantu pengguna Gaussian mengirim file masukan dan keluaran ke dan dari program Gaussian. Dengan North Carolina High School Computational Chemistry server, program WebMO, sebuah antarmuka berbasis Web, menyediakan sebagian besar alat bantu tersebut. Ini mencakup editor molekul berbasis Java untuk membangun molekul dan program berbasis Java terpisah berjudul "MOViewer". MOViewer secara otomatis dimuat ketika pengguna memilih opsi kaca pembesar untuk perhitungan orbital molekul. Dalam komunitas profesional, semakin banyak peneliti menggunakan antarmuka WebMO. Program lain, seperti GaussView, menyediakan kemampuan yang sangat mirip, tetapi mahal. Antarmuka grafis lain untuk Gaussian mencakup PC Model, Chem3D, dan CAChe.

Dasar-dasar Gaussian:

Gaussian, paket perangkat lunak kimia kuantum komersial dari Gaussian, Inc., dianggap oleh banyak pihak (termasuk penulis sumber ini) sebagai standar industri dalam bidang pemodelan molekul dan kimia komputasi. Gaussian mampu menjalankan semua metode utama dalam pemodelan molekul, termasuk mekanika molekuler; ab initio; semiempiris; dan teori fungsional kerapatan (DFT). Gaussian mungkin paling dikenal karena ketangguhannya dalam menjalankan perhitungan ab initio dan DFT. Gaussian juga menjalankan beberapa metode gabungan seperti MP_x dan G_x, dengan x adalah angka yang menunjukkan tingkat metode. Sebagai contoh, terdapat MP₂ dan MP₄, yang didefinisikan sebagai Møller-Plesset orde ke-2 dan Møller-Plesset orde ke-4.

Nama Gaussian berasal dari penggunaan Gaussian Type Orbitals yang digunakan oleh pencetus Gaussian, John Pople, untuk mencoba mengatasi kesulitan komputasional yang muncul dari penggunaan Slater Type Orbitals (untuk pembahasan tentang ini, lihat bab tentang Basis Set). Sebagian besar pembaca mengenal matematika Gaussian dengan dua nama lain - distribusi normal, atau mungkin kurva berbentuk lonceng. Sejumlah peneliti, seperti S. F. Boys dan Isaiah Shavitt, turut terkait dengan perkembangan ini. Pople dengan sangat cemerlang menyadari bahwa substitusi yang relatif sederhana berupa serangkaian fungsi Gaussian untuk fungsi Slater akan sangat menyederhanakan sisa perhitungan persamaan Schrödinger. Pekerjaan Pople menghasilkan penggunaan standar fungsi-fungsi Gaussian ini. Hampir setiap pengembang lain perangkat lunak kimia komputasi ab initio menggunakan teknik ini. Pople, perlu disebutkan, dianugerahi Hadiah Nobel Kimia 1998 (bersama Walter Kohn, yang akan dibahas kemudian) untuk pekerjaan ini.

aussian's originator, John Pople



Ilustrasi sumber: bentuk kurva Gaussian/distribusi normal.

Menjalankan Job Gaussian:

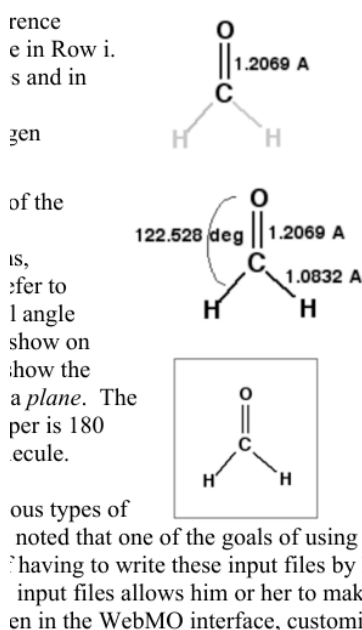
Seperti hampir semua paket pemodelan molekul, konsep dasar menjalankan perhitungan dikenal sebagai job. Job Gaussian dikirim dengan mengirimkan file masukan berbasis teks ke prosesor Gaussian, dengan hasil dikembalikan sebagai satu atau lebih file keluaran berbasis teks. Dengan antarmuka WebMO, file masukan aktual tidak terlihat oleh pengguna, tetapi dihasilkan melalui antarmuka WebMO. Sebagai contoh, di WebMO, kami membuat molekul formaldehida dan meminta perhitungan orbital molekul menggunakan kimia model HF/STO-3G (metode Hartree-Fock dengan basis set STO-3G). Ketika kami meminta perhitungan orbital molekul, perintah POP=FULL ditambahkan. Perintah ini meminta agar semua orbital molekul yang dihitung dicetak secara “penuh” dalam file keluaran. Notasi 6D dan 10F memberikan kepada perangkat lunak beberapa kekhususan tambahan tentang orbital yang akan dihitung. Kami membangun molekul dengan editor molekul, dan memberi job tersebut judul “Formaldehyde molecule” pada halaman WebMO.

- a. #N HF/STO-3G SP GFINPUT POP=FULL 6D 10F
- b. Formaldehyde molecule
- c. 0 1
- d. C
- e. O 1 B1
- f. H 1 B2 2 A1
- g. H 1 B3 2 A2 3 D1
- h. D1 180.00000
- i. B1 1.2069500
- j. B2 1.0832400
- k. A1 122.52865
- l. B3 1.0832400
- m. A2 122.52865

Deskripsi setiap baris adalah sebagai berikut (CATATAN: kami menambahkan notasi a, b, c di sebelah kiri file masukan untuk memudahkan rujukan. Notasi ini bukan bagian dari file masukan Gaussian).

- a. Baris route menyatakan bahwa kita menginginkan keluaran Normal (dibandingkan dengan ringkas atau verbose); kimia model kita adalah perhitungan Hartree-Fock menggunakan basis set STO-3G; kita meminta perhitungan energi Single Point; dan kita ingin melihat keluaran penuh dari semua orbital molekul.

- b. Ini adalah judul job kita, sebagaimana ditunjukkan dari kotak masukan pada antarmuka WebMO.
- c. Baris ini menyatakan bahwa molekul kita - formaldehida - tidak memiliki muatan dan memiliki multiplisitas spin 1. Multiplisitas spin, atau cukup disebut multiplisitas, adalah ukuran pemasangan elektron. Rumus multiplisitas adalah $2S + 1$, dengan S adalah spin. Jika elektron berpasangan, sebagaimana biasanya terjadi, elektron pertama memiliki spin $-1/2$ dan elektron kedua memiliki spin $+1/2$, sehingga spin total 0. Ini memberikan multiplisitas $2 \times 0 + 1$, atau 1, yang dikenal sebagai singlet. Jika terdapat satu elektron tak berpasangan, maka multiplisitasnya adalah doublet ($2 \times 1/2 + 1 = 2$).
- d. Baris ini merupakan awal dari Z-matrix, atau deskripsi geometri molekul. Atom awal dipilih secara arbitrer sebagai karbon, ditunjukkan di sini dengan C.
- e. Baris ini menunjukkan bahwa oksigen (O) terhubung ke karbon pada panjang ikatan 1,2069 Å (angstrom). "B1" hanyalah nilai rujukan, dengan nilai aktual B1 ditunjukkan pada tabel pencarian pada Baris i. Ini adalah sistem notasi yang sangat umum digunakan dalam Z-matrix dan dalam Gaussian.
- f. Baris ini menunjukkan panjang ikatan dan sudut ikatan dari hidrogen yang terhubung ke karbon pusat.
- g. Baris ini menunjukkan panjang ikatan, sudut, dan sudut dihedral dari hidrogen lain yang terhubung ke karbon pusat.
- h. Baris h sampai m adalah tabel pencarian untuk panjang ikatan, sudut, dan dihedral. "B" mengacu pada panjang ikatan, "A" mengacu pada sudut ikatan, dan "D" tunggal mengacu pada satu sudut dihedral yang ditemukan dalam formaldehida. Akan tetapi, ini sangat sulit ditunjukkan di atas kertas. Molekul formaldehida datar, atau planar. Di sini kami menunjukkan molekul tersebut berada sepenuhnya datar pada selembar kertas, atau suatu bidang. Sudut dari sisi bawah kertas ke sisi atas kertas adalah 180 derajat, dan itulah sudut dihedral molekul khusus ini.



tab in the Job Options window. Clicking on

Ilustrasi sumber: geometri formaldehida dan parameter Z-matrix.

Gaussian dan peneliti lain sering menerbitkan contoh file masukan untuk berbagai jenis perhitungan. Meninjau file-file ini dapat sangat instruktif. Perlu dicatat bahwa salah satu tujuan menggunakan antarmuka seperti WebMO, dengan menu pull-down-nya, adalah menghindari keharusan menulis file masukan ini secara manual. Namun bagi peneliti siswa, memahami struktur file masukan ini memungkinkan mereka memahami artikel literatur yang dipublikasikan, menggunakan bahan rujukan Gaussian, dan bahkan dalam antarmuka WebMO, menyesuaikan job Gaussian di luar pilihan yang disediakan oleh menu pull-down.

Pengguna dapat meninjau pratinjau file masukan di WebMO dengan mengklik tab Preview pada jendela Job Options. Mengklik tombol “Generate” membuat file masukan untuk diperiksa.

Kata Kunci Gaussian:

Seperti banyak kode kimia komputasi, Gaussian menggunakan sistem kata kunci. Kata kunci adalah instruksi pendek dan biasanya kriptik kepada perangkat lunak yang menggambarkan apa yang ingin dilakukan pengguna. Sebagian besar kata kunci yang dibutuhkan oleh pengguna pada North Carolina High School Computational Chemistry server diprogram ke berbagai jendela masukan sebagai menu pull-down. Misalnya, terdapat menu pull-down untuk metode (teori), pilihan basis set, dan jenis job (perhitungan). Kata kunci lain, seperti kata kunci sifat, ditambahkan secara otomatis. Bagi pengguna yang lebih berpengalaman, kata kunci tambahan dapat ditambahkan secara manual.

Ada empat jenis kata kunci dalam Gaussian:

1. Metode: ini merupakan indikasi teori yang diminta. Jika, misalnya, Anda memilih tingkat teori Hartree-Fock dari menu pull-down, kata kunci “HF” akan dimasukkan ke file masukan.
2. Basis Set: kata kunci ini juga diperoleh dari menu pull-down.
3. Jenis Job: sekali lagi, ini dipilih dari menu pull-down. Perbedaannya adalah bahwa menu pull-down ini menyajikan pilihan sebagai istilah lengkap, seperti Geometry Optimization atau Vibrational Frequencies. Kata kunci representatif ditunjukkan di bawah:
 - a. SP: energi single point, pada menu pull-down sebagai Molecular Energy.
 - b. OPT: optimasi geometri, dicantumkan demikian pada menu pull-down.
 - c. FREQ: frekuensi vibrasi, dicantumkan demikian pada menu pull-down.
4. Sifat: opsi kata kunci ini biasanya ditambahkan secara otomatis. Bagi pengguna berpengalaman, kata kunci sifat dapat ditambahkan menggunakan tab Advanced pada jendela masukan WebMO. Beberapa contoh:
 - a. POP=FULL: ini meminta agar semua orbital molekul, serta deskripsi tentang bagaimana elektron terdistribusi di antara orbital-orbital tersebut, dicetak secara lengkap. Opsi ini ditunjukkan di bawah dalam keluaran Gaussian beranotasi.
 - b. AIM: Atoms In Molecules, kata kunci yang menghitung orde ikatan untuk molekul tertentu.
 - c. NMR: kata kunci ini menghasilkan pemindaian Nuclear Magnetic Resonance (NMR) untuk molekul Anda.

Seperti sebelumnya, salah satu keuntungan menggunakan antarmuka WebMO adalah pengguna tidak perlu mengetahui bentuk kriptik dari kata kunci. Namun demikian, pengguna Gaussian akan terbantu jika memahami konsep kata kunci. Siswa yang melakukan proyek penelitian kemungkinan perlu menggunakan satu atau lebih kata kunci (sekali lagi, menggunakan tab Advanced di WebMO) untuk menyesuaikan job Gaussian.

Menafsirkan Keluaran Gaussian:

Bacaan ini mendeskripsikan secara dasar berbagai bagian dari file keluaran yang relatif sederhana. Dalam sebagian besar kasus, pengguna North Carolina High School Computational Chemistry server akan memperoleh sebagian besar, jika tidak semua, hasil perhitungannya dari jendela keluaran standar yang disediakan oleh perangkat lunak WebMO. Namun, terdapat banyak informasi yang terkandung dalam file “Raw Output”, yang tersedia pada jendela Job Manager. Selain itu, jika Anda mengklik tautan “All Files” pada Job Manager, Anda dapat melihat bagian-bagian file keluaran. Ini adalah file teks dasar yang dapat disimpan dan dibuka menggunakan penyunting teks standar atau pengolah kata apa pun.

Komentar atau informasi keluaran yang relevan pada tahap ini dicetak tebal dan disisipkan dalam keluaran. File keluaran aktual ditunjukkan dengan inden, menggunakan font yang sedikit berbeda. Beberapa bagian mungkin dihilangkan, terutama sejumlah besar informasi hak cipta dan legalese lain pada bagian awal file keluaran.

CATATAN UNTUK PEMBACA! Bagian berikutnya memerlukan upaya berpikir yang cukup berat. Namun, pembaca dianjurkan untuk menelaah bagian ini dengan cermat. Melakukannya akan membantu Anda menafsirkan hasil pada jendela standar WebMO View Calculated Quantities serta hasil yang lebih rinci yang tersedia dari tautan Raw Output pada jendela WebMO Job Manager.

Ini menunjukkan bahwa Anda menggunakan Gaussian 2003, yang juga dikenal sebagai G03:

Entering Gaussian System, Link 0=/usr/local/g03/g03

Initial command:

/usr/local/g03/11.exe /tmp/webmo/3563/Gau-9299.inp -screx=/tmp/webmo/3563/

Entering Link 1 = /usr/local/g03/11.exe PID= 9301.

Jika seorang siswa menulis makalah penelitian atau laporan lain, sitasi di bawah ini adalah cara vendor ingin dikutip:

Cite this work as:

Gaussian 03, Revision C.02,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,

M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,

K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,

Bagian sitasi berikut mempertahankan nama penulis dan identitas bibliografis sebagaimana tercantum pada dokumen sumber:

V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Bagian berikut mengulangi kepada Anda apa yang diminta ketika menyiapkan job. Bagian ini menunjukkan kimia model dan perhitungan yang diminta. “N” berarti keluaran normal, kimia model berupa teori Hartree-Fock menggunakan basis set STO-3G, perhitungan energi molekul (SP = single point energy), instruksi GFINPUT yang meminta agar basis set dicetak, serta notasi yang menyatakan agar analisis populasi penuh dicetak. 6D dan 10F mendeskripsikan tingkat perincian untuk orbital molekul:

```
*****
Gaussian 03: IA32L-G03RevC.02 12-Jun-2004
      4-Jul-2006
*****
Default route: Maxdisk=40GB
-----
#N HF/STO-3G SP GFINPUT POP=FULL 6D 10F
-----
```

Bagian berikut menjelaskan kepada pemrogram berbagai bagian program yang digunakan dalam perhitungan. Informasi ini tidak penting bagi sebagian besar pengguna, tetapi dapat membantu saat melakukan pelacakan masalah. Bagian ini dikenal sebagai route section:

```
1/38=1/1;
2/17=6,18=5,40=1/2;
3/6=3,8=22,11=9,16=1,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,32=1,38=5/2;
6/7=3,28=1/1;
99/5=1,9=1/99;
```

Judul job Anda, sebagaimana ditentukan ketika menyiapkan perhitungan, muncul berikutnya:

Formaldehyde MOs

Z-matrix merepresentasikan cara perangkat lunak mengetahui geometri atau struktur molekul. Perhatikan bahwa molekul tidak bermuatan dan memiliki multiplisitas 1, yaitu semua elektron berpasangan. Rincian lebih lanjut tersedia dalam bab “Computational Analogy”:

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

```
C
O      1 B1
H      1 B2  2 A1
H      1 B3  2 A2  3 D1  0
```

Variables:

```
D1      180.
B1      1.20695
B2      1.08324
A1      122.52865
B3      1.08324
A2      122.52865
```

Struktur tersebut juga direpresentasikan sebagai sistem koordinat X-Y-Z yang lebih standar. Atom pusat adalah karbon, ditempatkan pada titik asal kisi X-Y-Z:

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	8	0	0.000000	0.000000	1.206953
3	1	0	0.913307	0.000000	-0.582483
4	1	0	-0.913307	0.000000	-0.582483

Matriks jarak menunjukkan jarak setiap atom terhadap atom lain, dalam satuan angstrom:

```
Distance matrix (angstroms):
  1   2   3   4
1 C  0.000000
2 O  1.206953  0.000000
3 H  1.083243  2.009032  0.000000
4 H  1.083243  2.009032  1.826614  0.000000
```

Stoikiometrinya adalah CH₂O, sama seperti yang telah Anda ketahui:

Stoichiometry CH₂O

Framework group membahas simetri molekul. Dalam contoh ini, formaldehida memiliki simetri C₂V. Panduan ini tidak membahas apa yang dikenal sebagai simetri grup titik. Informasi setelah baris framework juga menyampaikan informasi tambahan tentang simetri molekul kepada pengguna:

```
Framework group C2V[C2(CO),SGV(H2)]
Deg. of freedom 3
Full point group C2V NOp 4
Largest Abelian subgroup C2V NOp 4
Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2
```

Jika Anda lupa, keluaran juga mencantumkan orientasi standar, atau geometri molekul:

Standard orientation:

```
-----
Center   Atomic   Atomic   Coordinates (Angstroms)
Number   Number   Type     X         Y         Z
-----
  1      6         0     0.000000  0.000000 -0.530666
  2      8         0     0.000000  0.000000  0.676287
  3      1         0     0.000000  0.913307 -1.113149
  4      1         0     0.000000 -0.913307 -1.113149
-----
Rotational constants (GHZ): 300.5858276 38.7849258 34.3523975
```

Bagian berikut menunjukkan rincian tentang basis set. Kita telah memilih basis set STO-3G:

Standard basis: STO-3G (6D, 10F)
AO basis set in the form of general basis input:

Ini adalah basis set STO-3G untuk karbon. Data ini tertanam di dalam perangkat lunak Gaussian, tetapi juga dapat ditemukan melalui Gaussian Basis Set Order Form (<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>). Praktikum tentang basis set dalam volume ini menjelaskan cara menggunakan sumber tersebut:

```
1 0
S 3 1.00 0.0000000000000000
0.7161683735D+02 0.1543289673D+00
0.1304509632D+02 0.5353281423D+00
0.3530512160D+01 0.4446345422D+00
SP 3 1.00 0.0000000000000000
0.2941249355D+01 -0.9996722919D-01 0.1559162750D+00
```

```
0.6834830964D+00 0.3995128261D+00 0.6076837186D+00
0.2222899159D+00 0.7001154689D+00 0.3919573931D+00
****
```

Ini adalah basis set STO-3G untuk oksigen:

```
2 0
S 3 1.00 0.00000000000000
0.1307093214D+03 0.1543289673D+00
0.2380886605D+02 0.5353281423D+00
0.6443608313D+01 0.4446345422D+00
SP 3 1.00 0.00000000000000
0.5033151319D+01 -0.9996722919D-01 0.1559162750D+00
0.1169596125D+01 0.3995128261D+00 0.6076837186D+00
0.3803889600D+00 0.7001154689D+00 0.3919573931D+00
****
```

Terakhir, basis set STO-3G untuk kedua atom hidrogen. Perhatikan bahwa nilai alfa (kolom pertama dari tiga angka) dan koefisien kontraksi (kolom kedua) identik:

```
3 0
S 3 1.00 0.00000000000000
0.3425250914D+01 0.1543289673D+00
0.6239137298D+00 0.5353281423D+00
0.1688554040D+00 0.4446345422D+00
****
4 0
S 3 1.00 0.00000000000000
0.3425250914D+01 0.1543289673D+00
0.6239137298D+00 0.5353281423D+00
0.1688554040D+00 0.4446345422D+00
****
```

Bagian berikut memberikan sedikit informasi tambahan tentang fungsi basis, kembali merujuk pada pertimbangan simetri:

There are 7 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.
There are 0 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.
There are 2 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.
There are 3 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.
Integral buffers will be 262144 words long.
Raffenetti 1 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.

Bagian berikut memberikan beberapa informasi penting, terutama bahwa terdapat 12 fungsi basis. Hal ini penting karena beberapa alasan. Pertama, informasi ini menyatakan bahwa 16 elektron didistribusikan pada 12 orbital molekul, seperti akan terlihat kemudian. Kedua, jumlah fungsi basis merupakan prediktor yang baik untuk memperkirakan lama perhitungan. Terdapat kegiatan praktikum yang menjelaskan cara memprediksi jumlah fungsi basis dan, sebagai akibatnya, perkiraan waktu jalan perhitungan.

Perhatikan juga bahwa terdapat 36 Gaussian primitif. Hal ini masuk akal karena kita menggunakan fungsi basis STO-3G. Artinya, kita menghitung persamaan Gaussian Type Orbital (GTO) sebanyak 3 kali untuk masing-masing dari 12 fungsi basis Slater. 1 STO = 3 GTO, sehingga 12 STO = 36 GTO primitif:

12 basis functions, 36 primitive gaussians, 12 cartesian basis functions

Baris berikut menyatakan bahwa terdapat 16 elektron. Ingat: 8 berasal dari oksigen, 6 dari karbon, dan masing-masing 1 dari dua hidrogen. Semua elektron memiliki spin, naik atau turun. Delapan elektron adalah spin-up (elektron alfa), dan delapan lainnya spin-down (elektron beta). Karena jumlah keduanya sama, elektron-elektron tersebut berpasangan dan tidak ada elektron tak berpasangan:

8 alpha electrons 8 beta electrons

Keluaran melaporkan energi tolakan inti dalam satuan hartree. Artinya, energi dari keempat inti yang saling menolak adalah 31,411 hartree. Satuan hartree hanyalah satuan energi, sebagaimana kilokalori per mol, kilojoule per mol, dan elektron-volt. Tabel konversi ditunjukkan di bawah ini. Tabel ini tidak termasuk dalam file keluaran:

nuclear repulsion energy 31.4113804717 Hartrees.

1 satuan =	hartree	kJ per mol	kcal per mol	eV
hartree	1	2625.5	627.51	27.212
kJ per mol	3.8088×10^{-4}	1	0.23901	1.0364×10^{-2}
kcal per mol	1.5936×10^{-3}	4.1840	1	4.3363×10^{-2}
eV	3.6749×10^{-2}	96.485	23.061	1

Bagian berikut tidak terlalu penting bagi sebagian besar pengguna. Bagian ini mendeskripsikan sebagian matematika internal yang digunakan Gaussian untuk melakukan perhitungannya:

```

NAtoms= 4 NActive= 4 NUniq= 3 SFac= 2.05D+00 NAtFMM= 60 Big=F
One-electron integrals computed using PRISM.
NBasis= 12 RedAO= T NBF= 7 0 2 3
NBsUse= 12 1.00D-06 NBFU= 7 0 2 3
Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
ExpMin= 1.69D-01 ExpMax= 1.31D+02 ExpMxC= 1.31D+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 (A1) (A1) (A1) (A1) (B2) (A1) (B1) (B2)
  Virtual  (B1) (A1) (B2) (A1)
The electronic state of the initial guess is 1-A1.
Warning! Cutoffs for single-point calculations used.
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-04 within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-02.
Requested convergence on      energy=5.00D-05.
No special actions if energy rises.
Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq=   422883.

```

Bagian berikut memberikan data nyata pertama dari perhitungan. Persamaan Schrödinger secara fundamental dirancang untuk menentukan energi molekul, dan energi tersebut dilaporkan di sini. Energi molekul formaldehida adalah -112,353556547 hartree. Perhitungan memerlukan 5 siklus, atau iterasi, untuk mencapai nilai ini. Program memutuskan bahwa jawaban “benar” telah dicapai ketika selisih antara dua nilai energi sekitar -0,000044. Nilai energi merupakan salah satu hasil terpenting dari perhitungan khusus ini:

```
Convergence on energy, delta-E=-4.40D-05
```

```
SCF Done: E(RHF) = -112.353556547  A.U. after  5 cycles
```

“-V/T” adalah konstruksi matematika yang dikenal sebagai teorema virial. Jika nilai -V/T tepat 2, maka kita memiliki solusi eksak untuk persamaan Schrödinger. Kita tidak memperoleh nilai tepat 2, yang berarti semua jawaban kita dekat dengan benar, tetapi tidak eksak:

```
Convg =  0.2507D-03      -V/T =  2.0085
```

```
S**2 =  0.0000
```

Bagian berikut menyediakan sebagian besar informasi tentang perhitungan yang kita minta. Perhitungan mendistribusikan elektron pada 8 orbital molekul (2 elektron per orbital), tetapi menunjukkan informasi tentang 12 orbital. Terdapat 8 orbital terisi dan 4 orbital tidak terisi, atau orbital virtual. Dua orbital terpenting adalah HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) dan LUMO (Lowest Unoccupied/virtual Molecular Orbital). HOMO dan LUMO dapat diidentifikasi dengan mencari dua orbital tempat simetri berubah dari occupied (HOMO) menjadi virtual (LUMO). Dalam kasus ini, HOMO adalah MO nomor 8, dengan nilai -0,35591. LUMO adalah MO nomor 9, dengan nilai 0,28473. Proses pendistribusian elektron dikenal sebagai analisis populasi; dalam kasus ini berupa analisis populasi Mulliken, metode standar yang digunakan pada sebagian besar paket perangkat lunak:

```

*****
Population analysis using the SCF density.

```

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (A1) (A1) (A1) (B2) (A1) (B1) (B2)

Virtual (B1) (A1) (B2) (A1)

The electronic state is 1-A1.

Alpha occ. eigenvalues -- -20.31521 -11.12653 -1.34474 -0.81363 -0.64195

Alpha occ. eigenvalues -- -0.54927 -0.44913 -0.35591

Alpha virt. eigenvalues -- 0.28473 0.64987 0.75458 0.92564

Bagian berikut memberikan informasi yang sangat banyak dan pada awalnya dapat terasa berlebihan. Seperti di atas, kita melihat 12 orbital molekul dicantumkan; 8 orbital pertama terisi, sedangkan empat terakhir tidak terisi atau virtual. Eigenvalue adalah nilai energi orbital molekul tersebut, dalam satuan hartree. Untuk setiap orbital, keluaran mendeskripsikan kulit mana (1s, 2s, 2px, dan seterusnya) yang paling dominan.

Tabel di bawah dalam sumber memperlihatkan delapan orbital terisi, notasi simetri (A1, B1, B2), deskripsi visual orbital, nomor MO, diagram bagian orbital, dan grafik MO dari keluaran Gaussian. Dalam grafik, warna merah dan biru digunakan oleh model molekul untuk merepresentasikan fase orbital yang berbeda: merah untuk fase negatif dan biru untuk fase positif.

Tabel sumber halaman 146: orbital molekul terisi 1–5 formaldehida beserta diagram dan grafik orbital.

Simetri	Deskripsi orbital	MO #
A1	Notasi “A” berarti orbital bersifat simetris. Orbital ini merepresentasikan orbital 1s yang mengelilingi atom oksigen (O).	1
A1	Orbital ini merepresentasikan orbital 1s yang mengelilingi atom karbon (C).	2
A1	Orbital ini merepresentasikan salah satu ikatan, yaitu ikatan sigma antara karbon dan oksigen. Dua orbital 2s saling tumpang tindih membentuk satu orbital ikatan sigma yang besar.	3
A1	Orbital ini memiliki dua bagian: ikatan antara karbon dan hidrogen, serta pasangan elektron bebas oksigen yang keluar dari atom oksigen.	4
B2	Notasi “B” berarti orbital bersifat antisimetris. Orbital ini juga berkaitan dengan ikatan karbon-hidrogen dan pasangan elektron bebas oksigen.	5

Symmetry	Description of Orbital	MO #	Diagram	Graphic
A1. The "A" notation means that the orbital is symmetric	This orbital represents a 1s orbital surrounding the oxygen (O) atom.	1		
A1	This orbital represents a 1s orbital surrounding the carbon (C) atom.	2		
A1	This orbital represents one of the bonds – the sigma bond – between the carbon and the oxygen. A sigma bond is a chemical bond where one orbital overlaps another, forming a bond. The two 2s orbitals overlap to form one big sigma bonding orbital. The two circles shown in the diagram overlap each other to form the large red orbital in the graphic. The oxygen 2s is slightly bigger than the carbon 2s, giving the red orbital the odd shape.	3		
A1	This orbital has two parts. The first is bonding between the carbon and the hydrogens. The C and two H circles all overlap, giving the hot-dog shaped red orbital. You also see an oxygen lone pair coming off of the oxygen atom.	4		
B2. The "B" notation here means the orbital is anti-symmetric.	This orbital is also carbon-hydrogen bonding, with oxygen lone pairs. The like-colored parts of the orbitals overlap, so all of the gray parts on the left of the drawing overlap to form the odd-shaped blue, and the white parts of the diagram overlap to form the red part.	5		
A1	This orbital is also carbon-hydrogen bonding, along with some influences from oxygen lone pairs.	6		
B1	Orbital 7 is the pi (π) bond, the second bond in the C=O double bond.	7		
B2	The last orbital, the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) also reflects C-H bonding, along with oxygen lone pairs.	8		

Tabel sumber halaman 147: orbital molekul terisi 6–8 formaldehida, termasuk orbital π dan HOMO.

Simetri	Deskripsi orbital	MO #
---------	-------------------	------

A1	Orbital ini juga merupakan ikatan karbon-hidrogen, bersama dengan beberapa pengaruh pasangan elektron bebas oksigen.	6
B1	Orbital 7 adalah ikatan pi (π), yaitu ikatan kedua dalam ikatan rangkap C=O.	7
B2	Orbital terakhir, yaitu HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), juga mencerminkan ikatan C-H bersama pasangan elektron bebas oksigen.	8

Koefisien orbital molekul dicantumkan berikut. Nilai-nilai ini digunakan untuk menentukan kontribusi orbital atom terhadap orbital molekul:

Molecular Orbital Coefficients

	1	2	3	4	5	
	(A1)--O	(A1)--O	(A1)--O	(A1)--O	(B2)--O	
EIGENVALUES --	-20.31521	-11.12653	-1.34474	-0.81363	-0.64195	
1 1 C 1S	0.00052	0.99258	-0.12428	-0.18482	0.00000	
2 2S	-0.00739	0.03333	0.27696	0.56993	0.00000	
3 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
4 2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.53508	
5 2PZ	-0.00640	0.00047	0.15875	-0.23263	0.00000	
6 2 O 1S	0.99427	0.00011	-0.21884	0.09878	0.00000	
7 2S	0.02613	-0.00578	0.76449	-0.42734	0.00000	
8 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
9 2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.43728	
10 2PZ	-0.00576	0.00158	-0.17391	-0.15950	0.00000	
11 3 H 1S	0.00022	-0.00668	0.03282	0.26580	0.29855	
12 4 H 1S	0.00022	-0.00668	0.03282	0.26580	-0.29855	

Perhatikan MO 1, dengan eigenvalue -20,31521. Jika tanda negatif diabaikan, angka terbesar adalah 0,99427. Ini menunjukkan bahwa MO 1 terutama tersusun atas orbital 1s pada atom oksigen. Dari tabel rujukan, terlihat bahwa hal ini sesuai dengan hasil grafis pada kolom paling kanan.

Sekarang perhatikan MO 5. Jika kolom tersebut dipindai, tampak empat angka yang relatif besar: 0,53508, 0,43728, 0,29855, dan -0,29855 (ingat bahwa tanda negatif diabaikan untuk menilai besar kontribusi).

Orbital tersebut tersusun dari karbon 2py, oksigen 2py, dan dua orbital 1s hidrogen. Anda dapat melihat orbital-p memanjang di antara karbon dan oksigen. Tonjolan tambahan di atas dua hidrogen berasal dari pengaruh orbital 1s.

Sebagai contoh lain, perhatikan MO 7 dengan eigenvalue -0,44913. Untuk karbon, seluruh kontribusi orbital tersebut berasal dari 2px. Jika Anda melihat ke bawah kolom, oksigen juga sepenuhnya 2px. Ini menunjukkan bahwa MO 7 merepresentasikan ikatan pi (π) antara karbon dan oksigen.

6	7	8	9	10
(A1)--O	(B1)--O	(B2)--O	(B1)--V	(A1)--V

EIGENVALUES -- -0.54927 -0.44913 -0.35591 0.28473 0.64987

1 1	C 1S	0.03389	0.00000	0.00000	0.00000	-0.20805
2	2S	-0.10843	0.00000	0.00000	0.00000	1.33023
3	2PX	0.00000	0.61055	0.00000	0.82141	0.00000
4	2PY	0.00000	0.00000	-0.18082	0.00000	0.00000
5	2PZ	-0.44400	0.00000	0.00000	0.00000	-0.46201
6 2	O 1S	-0.09491	0.00000	0.00000	0.00000	0.02748
7	2S	0.50574	0.00000	0.00000	0.00000	-0.15764
8	2PX	0.00000	0.67258	0.00000	-0.77144	0.00000
9	2PY	0.00000	0.00000	0.87285	0.00000	0.00000
10	2PZ	0.68065	0.00000	0.00000	0.00000	0.23607
11 3	H 1S	0.15459	0.00000	-0.35885	0.00000	-0.90620
12 4	H 1S	0.15459	0.00000	0.35885	0.00000	-0.90620

11 12

(B2)--V (A1)--V

EIGENVALUES -- 0.75458 0.92564

1 1	C 1S	0.00000	-0.09697
2	2S	0.00000	0.65670
3	2PX	0.00000	0.00000
4	2PY	1.16534	0.00000
5	2PZ	0.00000	1.17988
6 2	O 1S	0.00000	0.11727
7	2S	0.00000	-0.88515
8	2PX	0.00000	0.00000
9	2PY	-0.32174	0.00000
10	2PZ	0.00000	0.93140
11 3	H 1S	-0.85753	0.14684
12 4	H 1S	0.85753	0.14684

Pada tahap ini, kita dapat mengabaikan matriks kerapatan:

DENSITY MATRIX.

	1	2	3	4	5	
1 1	C 1S	2.07194				
2	2S	-0.22071	0.82891			
3	2PX	0.00000	0.00000	0.74554		
4	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.63802	
5	2PZ	0.01736	-0.08081	0.00000	0.00000	0.55299
6 2	O 1S	0.01269	-0.00273	0.00000	0.00000	-0.04388
7	2S	-0.00922	-0.17409	0.00000	0.00000	-0.00789
8	2PX	0.00000	0.00000	0.82129	0.00000	0.00000
9	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.15230	0.00000
10	2PZ	0.15145	-0.42556	0.00000	0.00000	-0.58535
11 3	H 1S	-0.10920	0.28718	0.00000	0.44928	-0.25053
12 4	H 1S	-0.10920	0.28718	0.00000	-0.44928	-0.25053

		6	7	8	9	10
6 2	O 1S	2.11045				
7	2S	-0.46305	2.04710			
8	2PX	0.00000	0.00000	0.90473		
9	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	1.90617	
10	2PZ	-0.09605	0.55856	0.00000	0.00000	1.03802
11 3	H 1S	0.00924	-0.02055	0.00000	-0.36534	0.11422
12 4	H 1S	0.00924	-0.02055	0.00000	0.36534	0.11422
		11	12			
11 3	H 1S	0.62715				
12 4	H 1S	-0.24448	0.62715			

Demikian pula, kita dapat melewati analisis populasi Mulliken lengkap:

Full Mulliken population analysis:

		1	2	3	4	5
1 1	C 1S	2.07194				
2	2S	-0.05482	0.82891			
3	2PX	0.00000	0.00000	0.74554		
4	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.63802	
5	2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.55299
6 2	O 1S	0.00000	-0.00010	0.00000	0.00000	-0.00275
7	2S	-0.00034	-0.06382	0.00000	0.00000	-0.00351
8	2PX	0.00000	0.00000	0.17486	0.00000	0.00000
9	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.03243	0.00000
10	2PZ	-0.00938	0.13759	0.00000	0.00000	0.18358
11 3	H 1S	-0.00691	0.14205	0.00000	0.17788	0.06326
12 4	H 1S	-0.00691	0.14205	0.00000	0.17788	0.06326
		6	7	8	9	10
6 2	O 1S	2.11045				
7	2S	-0.10961	2.04710			
8	2PX	0.00000	0.00000	0.90473		
9	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	1.90617	
10	2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.03802
11 3	H 1S	0.00005	-0.00153	0.00000	-0.01374	-0.00842
12 4	H 1S	0.00005	-0.00153	0.00000	-0.01374	-0.00842
		11	12			
11 3	H 1S	0.62715				
12 4	H 1S	-0.03848	0.62715			

Namun demikian, kita ingin memperoleh gambaran mengenai populasi orbital bruto. Bagian ini menunjukkan di mana Gaussian memperkirakan elektron terdistribusi. Jika semua desimal dijumlahkan, hasilnya kira-kira 6 elektron untuk karbon, 8 untuk oksigen, 1 untuk masing-masing hidrogen, dan 16 untuk seluruh molekul:

Gross orbital populations:

	1	
1 1 C 1S	1.99359	
2 2S	1.13186	
3 2PX	0.92040	
4 2PY	1.02620	
5 2PZ	0.85682	
6 2 O 1S	1.99808	
7 2S	1.86677	
8 2PX	1.07960	
9 2PY	1.91111	
10 2PZ	1.33297	
11 3 H 1S	0.94129	
12 4 H 1S	0.94129	

Jika Anda menjumlahkan angka-angka sepanjang baris untuk setiap atom, Anda akan memperoleh nilai sedikit lebih besar atau lebih kecil daripada nilai bilangan bulat atom (C = 6, O = 8, H = 1):

Condensed to atoms (all electrons):

	1	2	3	4
1 C	4.727770	0.448556	0.376278	0.376278
2 O	0.448556	7.787260	-0.023644	-0.023644
3 H	0.376278	-0.023644	0.627146	-0.038485
4 H	0.376278	-0.023644	-0.038485	0.627146

Formaldehida adalah molekul netral, artinya tidak memiliki muatan. Gaussian juga menyimpulkan demikian. Perhatikan bahwa masing-masing atom memiliki muatan parsial, bukan nilai bilangan bulat yang biasanya kita tetapkan:

Mulliken atomic charges:

	1
1 C	0.071118
2 O	-0.188528
3 H	0.058705
4 H	0.058705

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

	1
1 C	0.188528
2 O	-0.188528
3 H	0.000000
4 H	0.000000

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): = 57.9282

Charge= 0.0000 electrons

Bagian berikut menunjukkan perhitungan momen dipol. Karena molekul ini planar atau datar, dipol hanya berada pada arah Z. Dipol total molekul adalah 1,5144 debye:

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -1.5144 Tot= 1.5144

Momen lain juga dihitung. Momen-momen ini dikenal sebagai multipol, tetapi jarang menjadi perhatian bagi sebagian besar pengguna:

Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX= -10.4132 YY= -10.5607 ZZ= -11.3350

XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000

Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX= 0.3565 YY= 0.2089 ZZ= -0.5654

XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000

Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):

XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= 2.6983 XYY= 0.0000

XXY= 0.0000 XXZ= 1.6091 XZZ= 0.0000 YZZ= 0.0000

YYZ= 0.5076 XYZ= 0.0000

Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):

XXXX= -6.8715 YYYY= -14.3946 ZZZZ= -39.3151 XXXY= 0.0000

XXXZ= 0.0000 YYYYX= 0.0000 YYYZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000

ZZZY= 0.0000 XXYY= -3.7589 XXZZ= -7.5879 YYZZ= -8.2179

XXYZ= 0.0000 YYXZ= 0.0000 ZZXY= 0.0000

N-N= 3.141138047168D+01 E-N=-3.277399462147D+02 KE= 1.114023324343D+02

Symmetry A1 KE= 1.009796377183D+02

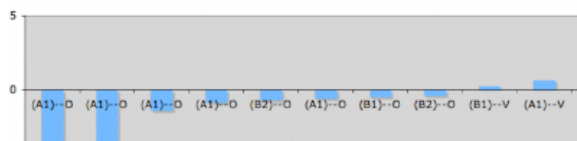
Symmetry A2 KE= 0.000000000000D+00

Symmetry B1 KE= 3.554148585134D+00

Symmetry B2 KE= 6.868546130918D+00

Angka terpenting di bawah ini adalah energi orbital. Kita memiliki kira-kira dua elektron untuk setiap tingkat terisi (8 tingkat untuk 16 elektron), dimulai dari -20,31521 hartree. Pada bagan (bukan bagian dari keluaran Gaussian), HOMO (orbital 8) dan LUMO (orbital 9) tampak masing-masing di bawah dan di atas garis 0 (no!):

. We have roughly two electrons per occupie
s. In the chart (not part of the Gaussian outp
) below and above the 0 (zero) line, respectiv



Bagan sumber: posisi energi orbital, termasuk HOMO dan LUMO.

Orbital energies and kinetic energies (alpha):

	1	2
1 (A1)--O	-20.31521	28.66366
2 (A1)--O	-11.12653	15.65155
3 (A1)--O	-1.34474	2.44519
4 (A1)--O	-0.81363	1.53255
5 (B2)--O	-0.64195	1.23161
6 (A1)--O	-0.54927	2.19686
7 (B1)--O	-0.44913	1.77707
8 (B2)--O	-0.35591	2.20267
9 (B1)--V	0.28473	2.37493
10 (A1)--V	0.64987	2.50467
11 (B2)--V	0.75458	2.42369
12 (A1)--V	0.92564	4.02320

Total kinetic energy from orbitals= 1.114023324343D+02

Bagian berikut menunjukkan pengulangan yang sangat kriptik tentang apa yang Anda minta dan sebagian hasil dasar. Potongan data ini masuk ke file arsip, yang biasanya tidak diperlukan oleh sebagian besar pengguna:

```
1\1\GINC-CHEMISTRY\SP\RHF\STO-3G\C1H2O1\WWWRUN\04-Jul-2006\0\#N HF/ST
O-3G SP GFINPUT POP=FULL 6D 10F\Formaldehyde MOs\0,1\C\O,1,1.206953\
H,1,1.0832433,2,122.52865\H,1,1.0832433,2,122.52865,3,180.,0\Version=
IA32L-G03RevC.02\State=1-A1\HF=-112.3535565\RMSD=2.507e-04\Dipole=0.,0
.,-0.5958009\PG=C02V [C2(C1O1),SGV(H2)]\ \@
```

Gaussian selalu memberi Anda “fortune cookie”, salah satu keunikan kecil yang membuat Gaussian disukai banyak kimiawan komputasi:

A SOLDIER'S LIFE IS A LIFE OF HONOR, BUT A DOG WOULD NOT LEAD IT.

-- PRINCE RUPERT, FOUNDER OF THE HUDSON'S BAY COMPANY

Bagian terakhir ini menunjukkan pencatatan akhir statistik job. Ini adalah job singkat - 10,2 detik - yang menggunakan sangat sedikit ruang untuk file read-write (RWF), file integral elektron (INT), file turunan dua-elektron (D2E), file checkpoint (CHK), dan file scratch (SCR):

```
]
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 10.2 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1
```

Pesan terakhir dalam file keluaran adalah hal yang sangat baik untuk dilihat. Pesan ini menyatakan bahwa job Anda selesai sebagaimana diminta, tanpa pesan “failure to converge” atau masalah lain, sebagaimana dijelaskan pada bagian berikutnya, Troubleshooting:

Normal termination of Gaussian 03 at Tue Jul 4 19:53:26 2006.

Troubleshooting Gaussian Jobs

Secara fundamental terdapat dua jenis job yang gagal dalam Gaussian:

1. job yang benar-benar menghasilkan pesan “Failed” berwarna merah pada WebMO Job Manager;
2. job yang menghasilkan satu atau beberapa hasil yang jelas bukan jawaban kimia yang masuk akal.

Kedua jenis job gagal tersebut dijelaskan berikut ini.

Failed Job Messages

Bahkan bagi pengguna Gaussian yang paling berpengalaman sekalipun, job yang gagal dapat sulit didiagnosis. Gaussian memiliki fitur yang bagus yang dikenal sebagai restart. Pada gambar, ditunjukkan tiga job gagal dalam antarmuka WebMO. Perhatikan juga waktu jalan untuk job-job tersebut. Di bawah Actions, terdapat dua ikon. Mengklik ikon pertama menampilkan file keluaran mentah dalam format teks. Menggulir ke bagian bawah file keluaran mungkin menunjukkan pesan seperti berikut:

```
n be difficult to
n the graphic, we
e way, the run
... ..
```

Status	Time
Failed	17:14:27

Cuplikan sumber: tiga job gagal pada antarmuka WebMO.

```
>>>>>>>>>> Convergence criterion not met.
```

SCF Done: E(RHF) = -112.176862421 A.U. after 129 cycles

Conv = 0.5429D-05 -V/T = 2.0034

S**2 = 0.0000

Convergence failure -- run terminated.

Error termination via Lnk1e in /usr/local/g03/l502.exe at Fri Jul 7 11:47:27 2006.

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 9.4 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 1 Scr= 1

Pesan ini menyatakan bahwa setelah mengulang (melakukan iterasi) siklus perhitungan sebanyak 129 kali, perangkat lunak tidak dapat konvergen, atau tidak dapat mengerucut pada solusi yang benar atau wajar. Pengguna Gaussian yang berpengalaman akan mengenali bahwa kesalahan terjadi pada bagian program yang dikenal sebagai link. Dalam kasus ini, kesalahan berada pada Link 502, yang didefinisikan sebagai:

L502 Iteratively solves the SCF equations (conven. UHF & ROHF, all direct methods, SCRF)

Jika Anda memperhatikan pesan galat di atas dengan cermat, Anda seharusnya menemukan galat Link 502. Perangkat lunak, karena suatu alasan, tidak mampu melakukan konvergensi self-consistent field (SCF) pada molekul Anda.

Semua itu berguna, tetapi apa yang harus dilakukan? Ada beberapa pilihan:

1. Jalankan ulang (restart) molekul Anda. Ini dapat dilakukan dengan mengklik ikon kedua pada grafik di atas, ikon yang tampak seperti jam kekuningan. Tindakan ini akan memulai ulang job menggunakan sebagian hasil yang telah dihitung sebelumnya, semacam memulai dari tengah. Anda harus mendefinisikan kembali sebagian permintaan Anda menggunakan jendela yang sama seperti saat memulai job.
2. Coba bangun kembali molekul. Mulai job baru, dan kali ini coba gunakan basis set yang lebih kecil, seperti STO-3G. Jika berhasil, Anda dapat menjalankan kembali job dengan hasil perhitungan tersebut, tetapi menggunakan basis set yang lebih besar dan lebih kuat.

Catatan khusus untuk guru:

3. Siswa kadang-kadang membangun molekul yang tidak masuk akal, mencoba menjalankan job terhadapnya, lalu terkejut ketika job gagal. Molecular builder akan membiarkan Anda membangun molekul apa pun yang Anda inginkan. Ia tidak mengetahui bahwa molekul tersebut tidak masuk akal. Perangkat lunak komputasi aktual, Gaussian dalam kasus ini, lebih “cerdas” daripada builder. Ia akan menolak molekul yang secara geometri atau kimia benar-benar tidak wajar. Job gagal tidak merusak apa pun, selain mengonsumsi alokasi waktu pengguna sebagaimana dijelaskan pada butir berikut.
4. Job juga akan gagal jika pengguna tidak memiliki alokasi waktu yang cukup untuk menjalankannya. Pengguna North Carolina High School Computational Chemistry server harus mengingat bahwa semua pengguna memperoleh alokasi waktu pada mesin. Sebagian besar pengguna memiliki batas waktu untuk job tertentu dan batas waktu total. Misalnya, jika pengguna memiliki batas waktu job 5 menit, sedangkan perhitungan yang diminta memerlukan 6 menit, job akan gagal. Job juga akan gagal jika pengguna

melampaui total waktu yang dialokasikan. Dalam bab penelitian akan dibahas cara memperkirakan permintaan waktu job dan waktu total untuk proyek penelitian.

5. Administrator sistem dan kimiawan komputasi di Shodor, yang memantau penggunaan server, memberi perhatian khusus pada job gagal. Bila sesuai, mereka dapat membantu mendiagnosis kegagalan tersebut.

Jobs that provide questionable results

Job, khususnya job yang diajukan oleh pengguna baru dalam pemodelan molekul dan Gaussian, kadang-kadang dapat mengembalikan hasil yang akurasi kimianya meragukan. Seperti pada job gagal, mengidentifikasi hasil yang meragukan biasanya memerlukan mata yang berpengalaman. Contoh paling jelas muncul ketika siswa menjalankan perhitungan pada sejumlah molekul yang saling berkaitan. Misalnya, anggaplah sekelompok 10 pengguna menjalankan perhitungan pada 10 molekul yang sedikit berbeda tetapi masih berkaitan, seperti fenol tersubstitusi. Jika ketika membandingkan hasil 10 perhitungan dari segi energi molekul, satu atau dua hasil memiliki nilai energi yang sangat menyimpang, maka Anda harus mencurigai bahwa perhitungan tersebut tidak dilakukan dengan benar.

Perangkat lunak akan memberikan apa yang Anda minta, sehingga pengguna harus kembali, memeriksa file keluaran, dan dengan cara lain memastikan bahwa perhitungan telah disiapkan dengan benar. Dengan WebMO, kesalahan umum adalah membangun molekul, menambahkan sesuatu seperti atom klorin berikatan, lalu memutuskan untuk menghapus atom berikatan tersebut. Pengguna baru sering hanya menghapus ikatannya dan lupa menghapus atom klorinnya. Atom tambahan ini benar-benar akan mengganggu perhitungan.

Untuk guru dan siswa North Carolina, staf pendukung kimia komputasi dapat memberikan bantuan terhadap hasil yang akurasi meragukan. Informasi kontak tersedia pada halaman utama server (<http://www.shodor.org/chemistry>).

Gaussian Support Tools

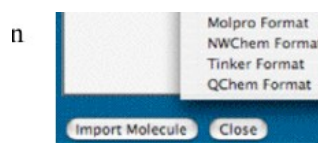
Terdapat sejumlah alat pendukung mandiri bagi pengguna Gaussian. GaussView, misalnya, menyediakan banyak fungsi yang sama bagi pengguna seperti antarmuka WebMO. Program ini menyediakan cara grafis untuk membangun molekul, mengirim job, melihat hasil, menampilkan citra grafis seperti spektra dan orbital molekul, serta memungkinkan pengguna melakukan tugas troubleshooting.

Terdapat juga sejumlah utilitas Gaussian, sebagian besar gratis. Utilitas ini terutama berguna bagi pengguna yang menjalankan Gaussian dalam lingkungan UNIX pada mesin besar. Contoh utilitas adalah `freqmem`, yang memungkinkan pengguna menentukan seberapa banyak memori komputer yang mungkin diperlukan untuk menjalankan perhitungan frekuensi vibrasi. Sebagian utilitas ini berguna bagi peneliti siswa yang perlu menyesuaikan job, memulai ulang job kompleks, atau memeriksa file keluaran berbasis teks untuk fitur tertentu. Namun, antarmuka WebMO menyediakan sebagian besar, jika tidak semua, dukungan yang diperlukan oleh penggunanya.

WebMO selalu memerlukan penampil grafis eksternal yang dikenal sebagai MOViewer. Ini adalah applet Java, yaitu jenis program komputer yang berjalan melalui Web. Perangkat lunak MOViewer aktual berada

pada server kimia komputasi WebMO. Namun, pengguna akhir harus memasang perangkat lunak Java pada browser-nya. Java hampir selalu terpasang otomatis bersama browser Internet, seperti Internet Explorer atau Netscape. Namun, kadang-kadang Java tidak terpasang atau tidak mutakhir. Browser baru, Mozilla Firefox, kemungkinan melakukan pekerjaan terbaik di antara semua browser dalam menjaga mesin Java tetap mutakhir, dan itulah perangkat lunak yang direkomendasikan untuk digunakan dengan WebMO.

Masih ada satu alat pendukung generik lagi, yaitu konverter file. File masukan dan keluaran dalam pemodelan molekul memiliki berbagai jenis. Sebagaimana terdapat berbagai tipe file pengolah kata - Microsoft Word, WordPerfect, AppleWorks - terdapat pula berbagai tipe file dalam pemodelan molekul. Jenis file umum dicantumkan di bawah ini:



Page 17

Cuplikan sumber: fitur Import Molecule pada WebMO.

1. XMol XYZ Coordinate files
2. SYBYL MOL2 files
3. Protein Data Bank (PDB) files
4. SMILES formatted files

Terdapat sejumlah sumber daya, termasuk sumber berbasis Web, yang memungkinkan pengguna mengonversi dari satu format ke format lain. WebMO, dengan fitur impor, dapat membaca file yang ditulis dalam banyak format umum dalam komunitas pemodelan molekul. Untuk sebagian besar situasi, WebMO melakukan pekerjaan yang baik dalam mengimpor berbagai format file.

BAB 19: GAMESS

Catatan Kunci

Dasar-Dasar GAMESS

GAMESS adalah paket kimia kuantum ab initio umum. Program ini merupakan salah satu kode yang lebih dikenal dalam komunitas pemodelan molekul dan telah ada sejak akhir 1970-an. Nama GAMESS adalah akronim dari General Atomic and Molecular Electronic Structure System. GAMESS dapat menjalankan metode semiempiris standar, Hartree-Fock/SCF, post-SCF, dan DFT. GAMESS hanya mampu menjalankan perhitungan kimia kuantum. Program ini tidak memiliki kemampuan, seperti yang ditemukan pada Gaussian,

untuk menjalankan perhitungan mekanika molekul, meskipun seseorang dapat melakukan job mekanika molekul dengan mengintegrasikan GAMESS dengan kode lain bernama Tinker. Namun, GAMESS memiliki keunggulan signifikan dibanding Gaussian: program ini tersedia gratis. GAMESS berjalan pada hampir setiap jenis komputer dan memiliki versi khusus untuk berbagai jenis komputer atau platform. Akibatnya, pengguna dapat mengunduh GAMESS dan menggunakannya langsung pada mesin masing-masing, meskipun menjalankan GAMESS melalui server WebMO masih merupakan pilihan termudah.

Menjalankan Job GAMESS

Job GAMESS mudah dijalankan menggunakan antarmuka WebMO dan berjalan cukup cepat. Karena itu, GAMESS merupakan pilihan menengah yang baik sebagai mesin komputasi: lebih cepat daripada Gaussian, tetapi juga mampu menjalankan mayoritas perhitungan kimia kuantum (semiempiris, *ab initio*, dan DFT). Setelah molekul dibangun dan GAMESS dipilih sebagai mesin komputasi, antarmuka WebMO menyediakan serangkaian pilihan melalui menu pull-down. Job GAMESS dapat dimodifikasi menggunakan tab Advanced pada antarmuka WebMO. File masukan GAMESS dapat dilihat menggunakan tab Preview, kemudian mengklik tombol Generate.

Kata Kunci GAMESS

Seperti sebagian besar kode kimia komputasi, GAMESS memiliki daftar panjang kata kunci. Kata kunci ini memungkinkan pengguna menyesuaikan file masukan, yaitu instruksi yang dikirim ke program untuk melakukan perhitungan. Seperti pada sebagian besar kode lain, kata kunci ini cukup kriptik dan memiliki aturan yang sangat spesifik tentang cara penggunaannya. WebMO menghilangkan kebutuhan pengguna untuk mengetahui kata kunci yang paling umum karena kata kunci tersebut tersedia dari menu pull-down. Pengguna yang lebih lanjut, termasuk peneliti siswa, perlu mempelajari cara menyesuaikan job GAMESS dengan menggunakan sistem kata kunci.

Menafsirkan Keluaran GAMESS

Salah satu keuntungan antarmuka WebMO yang menghubungkan pengguna dengan GAMESS adalah bahwa hampir semua hasil penting dari menjalankan perhitungan GAMESS secara otomatis ditampilkan pada jendela View Calculated Quantities di WebMO. Namun, pengguna tetap dapat melihat keseluruhan file keluaran berbasis teks yang dihasilkan oleh perhitungan GAMESS. Tutorial singkat tentang cara membaca keluaran ini disertakan kemudian dalam bab ini.

Troubleshooting Job GAMESS

Sebagian besar job GAMESS akan berjalan hingga selesai dengan sukses dan tidak gagal, dengan asumsi bahwa molekul yang dihitung wajar dari segi ukuran dan struktur. Namun, job tetap dapat gagal dalam GAMESS dengan frekuensi yang sama seperti pada alat lain. Keluaran berbasis teks yang tersedia melalui antarmuka WebMO Job Manager memberikan deskripsi yang relatif mudah dibaca mengenai sumber kegagalan. Kiat troubleshooting dijelaskan lebih rinci kemudian dalam bab ini.

Alat Pendukung GAMESS

Dengan North Carolina High School Computational Chemistry server, program WebMO menyediakan sebagian besar alat bantu bagi pengguna, termasuk program berbasis Java bernama MOViewer. GAMESS berinteraksi dengan baik dengan program eksternal seperti MOLDEN, yang menyediakan antarmuka untuk file masukan dan keluaran GAMESS. Terdapat pula alat khusus platform seperti MacMolPlt, yaitu program Macintosh yang memungkinkan visualisasi file keluaran GAMESS.

WebMO menyediakan hampir semua dukungan yang diperlukan untuk membangun file masukan dan menganalisis hasil.

GAMESS Basics

GAMESS adalah paket perangkat lunak General Atomic and Molecular Electronic Structure System, dan pusatnya berada di University of Iowa at Ames. GAMESS adalah salah satu paket perangkat lunak kimia kuantum yang paling dikenal dan paling banyak digunakan. Keunggulan utamanya dibanding kode seperti Gaussian (dideskripsikan pada bab sebelumnya) adalah bahwa program ini tersedia gratis, dan terdapat versi khusus untuk setiap variasi sistem komputer, besar maupun kecil. Saat ini terdapat dua versi, GAMESS (US) dan GAMESS (UK), dan terdapat perbedaan di antara keduanya. North Carolina High School Computational Chemistry server menggunakan GAMESS (US), dan kode itulah yang dijelaskan dalam bab ini.

GAMESS mampu menjalankan perhitungan *ab initio* menggunakan metode Hartree-Fock. Program ini juga dapat melakukan Density Functional Theory (DFT) serta sejumlah metode penentuan struktur elektronik yang lebih lanjut. GAMESS tidak melakukan metode mekanika molekul, meskipun terdapat metode yang memungkinkan GAMESS memanfaatkan kemampuan mekanika molekul dari kode seperti Tinker. Pada North Carolina High School Computational Chemistry server, pengguna dapat menjalankan Tinker sebagai kode terpisah.

Running GAMESS Jobs

Konsep dasar menjalankan perhitungan GAMESS dikenal sebagai job. Job GAMESS dikirim dengan mengirimkan file masukan berbasis teks ke prosesor GAMESS, dengan hasil dikembalikan sebagai satu atau lebih file keluaran berbasis teks dan berbagai tampilan grafis. Perangkat lunak WebMO berfungsi sebagai jembatan antara pengguna dan kode GAMESS, memungkinkan pengguna membangun molekul menggunakan editor/builder molekul berbasis Java, mengonfigurasi job untuk metode dan jenis perhitungan yang diinginkan, serta melihat hasil yang dihitung. Dalam contoh di bawah ini, kita kembali membangun molekul formaldehida (CH_2O) dan meminta perhitungan orbital molekul menggunakan metode Hartree-Fock dengan basis set STO-3G. File masukan GAMESS ditunjukkan di bawah ini:

- \$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY ICHARG=0 MULT=1 COORD=ZMTMPC \$END
- \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END
- \$DATA
- Formaldehyde MOs
- C1 1

f. C 0.0000000 0 0.0000000 0 0.0000000 0 0 0 0
 g. O 1.2069530 1 0.0000000 0 0.0000000 0 1 0 0
 h. H 1.0832433 1 122.52865 1 0.0000000 0 1 2 0
 i. H 1.0832433 1 122.52865 1 180.00000 1 1 2 3
 j. \$END

Deskripsi setiap baris adalah sebagai berikut. CATATAN: notasi a, b, c ditambahkan di sisi kiri file masukan untuk memudahkan rujukan. Notasi ini bukan bagian dari file masukan GAMESS.

a. Baris pertama adalah baris CONTRoL. Baris ini mendeskripsikan metode yang akan digunakan dan perhitungan yang diminta. Perhatikan bahwa karakter pertama adalah tanda dolar (\$) untuk setiap baris yang berisi perintah GAMESS. Perhatikan pula bahwa baris yang berisi perintah dibuat menjorok. Dalam kasus khusus ini, kita ingin menjalankan perhitungan self-consistent field, dengan run yang menghitung energi molekul: SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY. Secara spesifik, kita menginginkan perhitungan Restricted Hartree-Fock (RHF), dengan “restricted” berarti semua elektron berpasangan. Baris tersebut berlanjut dengan menyatakan bahwa molekul tidak memiliki muatan dan multiplisitas spin 1 (ICHARG=0 MULT=1). Terakhir, baris itu menyatakan bahwa sistem koordinat yang digunakan adalah Z-matrix gaya MOPAC (COORD=ZMTMPC). Mengingat bab sebelumnya, file masukan dapat terdiri atas beberapa jenis, dan GAMESS biasanya secara default mendeskripsikan struktur molekul menggunakan format ini. Baris tersebut berakhir dengan perintah \$END.

b. Baris kedua mendeskripsikan basis set yang diinginkan. Dalam kasus ini, kita meminta basis set STO-3G, yang ditunjukkan dalam struktur perintah GBASIS=STO NGAUSS=3. Dalam contoh ini, “N” pada “NGAUSS” merujuk pada jumlah Gaussian yang digunakan. Dalam kasus ini, N = 3.

c. Baris ini menyatakan bahwa bagian berikutnya adalah data yang mendeskripsikan geometri molekul.

d. Ini adalah judul job.

e. Baris e sampai i mendeskripsikan geometri molekul menggunakan format MOPAC. Istilah “C1 1” merujuk pada simetri grup titik molekul. Nilai ini sulit ditentukan, tetapi molecular builder/editor WebMO akan menentukannya untuk Anda. Pembaca seharusnya mengenali tampilan seperti sistem koordinat X-Y-Z. Nilai bilangan bulat lain adalah bagian dari apa yang dikenal sebagai connection table. Untungnya, pengguna modern tidak perlu membuat tabel ini secara manual; WebMO mampu mengimpor berbagai jenis file masukan geometri dan melakukan konversinya untuk Anda.

f. Geometri dilanjutkan.

g. Geometri dilanjutkan.

h. Geometri dilanjutkan.

i. Geometri dilanjutkan.

j. \$END mengakhiri bagian data dan, dalam kasus ini, mengakhiri file masukan.

Sebagaimana telah dijelaskan pada bab sebelumnya tentang Gaussian, pernyataan berikut juga berlaku untuk file masukan GAMESS:

1. GAMESS dan peneliti lain sering menerbitkan contoh file masukan untuk berbagai jenis perhitungan.
2. Menelaah file-file ini dapat sangat instruktif.
3. Salah satu tujuan menggunakan antarmuka seperti WebMO, dengan menu pull-down-nya, adalah menghindari keharusan menulis file masukan ini secara manual.
4. Bagi peneliti siswa, memahami struktur file masukan ini memungkinkan siswa untuk:
 - memahami artikel literatur yang diterbitkan;
 - menggunakan bahan rujukan GAMESS;
 - bahkan dalam antarmuka WebMO, menyesuaikan job GAMESS di luar pilihan yang disediakan menu pull-down.

GAMESS Keywords

Kata kunci GAMESS adalah instruksi pendek, biasanya kriptik, kepada perangkat lunak yang mendeskripsikan apa yang ingin dilakukan pengguna. Sebagian besar kata kunci yang diperlukan pengguna WebMO pada North Carolina High School Computational Chemistry server telah diprogram ke berbagai jendela masukan sebagai menu pull-down.

Seperti sebelumnya, salah satu keuntungan menggunakan antarmuka WebMO adalah pengguna tidak perlu mengetahui bentuk kriptik kata kunci. Namun, pengguna GAMESS terbantu jika memahami konsep kata kunci. Siswa yang melakukan proyek penelitian kemungkinan perlu menggunakan satu atau lebih kata kunci, sekali lagi melalui tab Advanced di WebMO, untuk menyesuaikan job GAMESS.

Seperti sebagian besar kode pemodelan molekul, terdapat beberapa kategori umum kata kunci. Setiap butir di bawah mendefinisikan kelompok masukan, tempat seseorang memasukkan satu atau beberapa kata kunci spesifik, fragmen kata kunci, atau pengubah lain:

1. \$CONTRL: menetapkan parameter dasar perhitungan, sebagaimana terlihat pada contoh file masukan di atas.
2. \$SYSTEM: kelompok masukan opsional ini mendeskripsikan rincian run, seperti jumlah memori yang digunakan dalam perhitungan, batas waktu, dan apakah kode berjalan secara paralel (lebih dari satu CPU). Jika tidak disertakan, seperti contoh di atas, GAMESS menggunakan default bawaan.
3. \$BASIS: sesuai dugaan, kelompok masukan ini memungkinkan pengguna mendefinisikan basis set.
4. \$DATA: kelompok ini digunakan untuk mendefinisikan geometri molekul. Selain itu, jika pengguna menggunakan basis set yang tidak dianggap standar, basis set nonstandar dapat didefinisikan di sini.

Beberapa contoh kata kunci adalah sebagai berikut. Contoh ini ditunjukkan sebagai fragmen kata kunci, artinya pengguna memasukkan seluruh fragmen untuk melakukan fungsi tersebut:

- \$DFT DFTTYP=B3LYP: fragmen kata kunci ini menyatakan bahwa pengguna ingin menggunakan metode Density Functional Theory (DFT), menggunakan metode Becke-3-Lee-Yang-Parr.

- \$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE: fragmen kata kunci ini menginstruksikan GAMESS untuk melakukan optimasi geometri pada molekul.
- \$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1: menggunakan basis set 6-31+G; tanda “+” merujuk pada basis set difus.
- \$ELDENS IEDEN=1: fragmen ini meminta agar peta kerapatan elektron dihasilkan. Angka “1” setelah kata kunci IEDEN adalah toggle: 0 untuk off, 1 untuk on.
- \$ELPOT IEPOT=1: fragmen ini meminta agar peta potensial elektrostatik dihasilkan.

Interpreting GAMESS Output

GAMESS memiliki reputasi dalam komunitas kimia komputasi sebagai perangkat lunak struktur elektronik dengan file keluaran paling panjang sekaligus paling membantu. Bacaan ini mendeskripsikan berbagai bagian dari file keluaran yang relatif sederhana. Dalam sebagian besar kasus, pengguna North Carolina High School Computational Chemistry server akan memperoleh sebagian besar, jika tidak semua, hasil perhitungannya dari jendela keluaran standar yang disediakan oleh perangkat lunak WebMO. Namun, terdapat banyak informasi dalam file Raw Output yang tersedia pada jendela Job Manager.

Pembaca dipersilakan menelusuri bagian ini secara cepat dan kembali lagi bila diperlukan sebagai rujukan.

Komentar atau informasi keluaran yang relevan pada tahap ini dicetak tebal dan disisipkan dalam keluaran. File keluaran aktual ditampilkan dengan inden, menggunakan font yang sedikit berbeda. Beberapa bagian mungkin dihilangkan.

Bagian ini menunjukkan bahwa Anda menggunakan GAMESS, versi 2004 yang saat itu merupakan versi terbaru:

Distributed Data Interface kickoff program.

Initiating 1 compute processes on 1 nodes to run the following command:

/usr/local/gamess/gamess.00.x /var/webmo/gotwals/3860/input

```
*      GAMESS VERSION = 22 NOV 2004 (R1)      *
*      FROM IOWA STATE UNIVERSITY            *
* M.W.SCHMIDT, K.K.BALDRIDGE, J.A.BOATZ, S.T.ELBERT, *
* M.S.GORDON, J.H.JENSEN, S.KOSEKI, N.MATSUNAGA, *
*      K.A.NGUYEN, S.J.SU, T.L.WINDUS,      *
*      TOGETHER WITH M.DUPOUIS, J.A.MONTGOMERY *
*      J.COMPUT.CHEM. 14, 1347-1363(1993)    *
***** PC-UNIX VERSION *****
```

Kita mulai. Bagian berikut adalah echo dari file masukan kita, yang ditandai dengan notasi INPUT CARD:

```
EXECUTION OF GAMESS BEGUN Sat Jul  8 08:35:55 2006
      ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -
INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY
INPUT CARD>   ICHARG=0 MULT=1 COORD=ZMTMPC $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
```

```

INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>Formaldehyde MOs
INPUT CARD>C1 1
INPUT CARD>C 0.0000000 0 0.0000000 0 0.0000000 0 0 0 0
INPUT CARD>O 1.2069530 1 0.0000000 0 0.0000000 0 1 0 0
INPUT CARD>H 1.0832433 1 122.52865 1 0.0000000 0 1 2 0
INPUT CARD>H 1.0832433 1 122.52865 1 180.00000 1 1 2 3
INPUT CARD> $END
INPUT CARD>

```

GAMESS sangat “cerewet” dalam memberi tahu Anda apa yang sedang terjadi:

```

..... DONE SETTING UP THE RUN .....
40000000 WORDS OF MEMORY AVAILABLE
BASIS OPTIONS
-----
GBASIS=STO      IGAUSS=   3  POLAR=NONE
NDFUNC=   0  NFFUNC=   0  DIFFSP=   F
NPFUNC=   0  DIFFS=   F
RUN TITLE
-----
Formaldehyde MOs

```

Apa yang dikenal sebagai simetri grup titik dideskripsikan. Kode memperkirakan simetrinya C1, tetapi kemungkinan sebenarnya C2v. Panduan ini tidak mendeskripsikan simetri grup titik:

```

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS C1
THE ORDER OF THE PRINCIPAL AXIS IS 1

```

Untungnya, geometri molekul ditunjukkan dalam bentuk Z-matrix yang lebih normal dibandingkan dengan geometri masukan:

```

YOUR FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS
C
O  1  1.2069530
H  1  1.0832433  2  122.5286
H  1  1.0832433  2  122.5286  3  180.0000  0
THE MOMENTS OF INERTIA ARE (AMU-ANGSTROM**2)
IXX=  13.030  IYY=  14.712  IZZ=  1.681

```

Bagian berikut menunjukkan geometri yang sama menggunakan sistem koordinat Kartesius X-Y-Z standar. Perhatikan bahwa molekul ini planar atau datar, sehingga sebagian besar dimensi berada pada sumbu Z.

Tidak ada komponen sumbu Y. Perhatikan pula bahwa satuannya adalah Bohr. Satu Bohr adalah $5,29 \times 10^{-11}$ meter (0,529 angstrom, Å):

ATOM	ATOMIC		COORDINATES (BOHR)		
	CHARGE	X	Y	Z	
C	6.0	0.0000000000	0.0000000000	-1.1416869603	
O	8.0	0.0000000000	0.0000000000	1.1391234897	
H	1.0	1.7258999428	0.0000000000	-2.2424201487	
H	1.0	-1.7258999428	0.0000000000	-2.2424201487	

GAMESS menunjukkan jarak antarinti dalam satuan Angstrom (Å, 10^{-10} meter):

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

	C	O	H	H	
1 C	0.0000000	1.2069530 *	1.0832433 *	1.0832433 *	
2 O	1.2069530 *	0.0000000	2.0090323 *	2.0090323 *	
3 H	1.0832433 *	2.0090323 *	0.0000000	1.8266140 *	
4 H	1.0832433 *	2.0090323 *	1.8266140 *	0.0000000	

* ... LESS THAN 3.000

Keluaran secara eksplisit mencantumkan nilai alfa dan koefisien kontraksi untuk basis set STO-3G, untuk karbon, oksigen, dan dua hidrogen:

ATOMIC BASIS SET

 THE CONTRACTED PRIMITIVE FUNCTIONS HAVE BEEN UNNORMALIZED
 THE CONTRACTED BASIS FUNCTIONS ARE NOW NORMALIZED TO UNITY
 SHELL TYPE PRIMITIVE EXPONENT CONTRACTION COEFFICIENTS

C					
	S				
1	S	1	71.6168373	0.154328967295	
1	S	2	13.0450963	0.535328142282	
1	S	3	3.5305122	0.444634542185	
2	L	4	2.9412494	-0.099967229187	0.155916274999
2	L	5	0.6834831	0.399512826089	0.607683718598
2	L	6	0.2222899	0.700115468880	0.391957393099
O					
3	S	7	130.7093214	0.154328967295	
3	S	8	23.8088661	0.535328142282	
3	S	9	6.4436083	0.444634542185	
4	L	10	5.0331513	-0.099967229187	0.155916274999
4	L	11	1.1695961	0.399512826089	0.607683718598
4	L	12	0.3803890	0.700115468880	0.391957393099
H					

5	S	13	3.4252509	0.154328967295
5	S	14	0.6239137	0.535328142282
5	S	15	0.1688554	0.444634542185
H				
6	S	16	3.4252509	0.154328967295
6	S	17	0.6239137	0.535328142282
6	S	18	0.1688554	0.444634542185

Bagian berikut menunjukkan pencatatan jumlah fungsi basis (12), jumlah elektron (16), muatan, multiplisitas, elektron spin naik dan spin turun, serta akhirnya energi tolakan inti. Perhatikan bahwa semua nilai ini sama seperti yang terlihat pada keluaran Gaussian dalam bab sebelumnya:

```

TOTAL NUMBER OF BASIS SET SHELLS      = 6
NUMBER OF CARTESIAN GAMESS BASIS FUNCTIONS = 12
NUMBER OF ELECTRONS                    = 16
CHARGE OF MOLECULE                     = 0
SPIN MULTIPLICITY                      = 1
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA)    = 8
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA )   = 8
TOTAL NUMBER OF ATOMS                  = 4
THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS      31.4113829018

```

Bagian berikut mendeskripsikan aspek komputasional dari run. Perhatikan bahwa job ini dijalankan pada satu CPU (1 prosesor), dan 40 Megawords (MW, atau 40000000 Words) memori tersedia untuk menjalankan job ini. Opsi \$SYSTEM "PARALL=F" menunjukkan bahwa job ini tidak dijalankan pada sistem komputasi paralel. Job yang lebih besar mungkin mengharuskan pengguna menyesuaikan sebagian parameter ini:

\$CONTRL OPTIONS

```

-----
SCFTYP=RHF      RUNTYP=ENERGY  EXETYP=RUN
MPLEVL= 0      CITYP =NONE     CCTYP =NONE
MULT = 1      ICHARG= 0      NZVAR = 0      COORD =ZMTMPC
ECP =NONE     RELWFN=NONE     LOCAL =NONE     NUMGRD= F
ISPHER= -1    NOSYM= 0      MAXIT = 30     UNITS =ANGS
PLTORB= F     MOLPLT= F     AIMPAC= F     FRIEND=
NPRINT= 7     IREST = 0      GEOM =INPUT
NORMF = 0     NORMP = 0      ITOL = 20     ICUT = 9
INTTYP=BEST   GRDTYP=BEST   QMTTOL= 1.0E-06

```

\$SYSTEM OPTIONS

```

-----
REPLICATED MEMORY= 40000000 WORDS (ON EVERY NODE).
DISTRIBUTED MEMDDI= 0 MILLION WORDS IN AGGREGATE,
MEMDDI DISTRIBUTED OVER 1 PROCESSORS IS 0 WORDS/PROCESSOR.
TOTAL MEMORY REQUESTED ON EACH PROCESSOR= 40000000 WORDS.
TIMLIM= 525600.00 MINUTES, OR 365.00 DAYS.

```

PARALL=F BALTYP= NXTVAL KDIAG= 0 COREFL=F

Bagian berikut mendeskripsikan beberapa perintah pemrograman. Demi keringkasan, sebagian besar informasi ini telah dihapus:

PROPERTIES INPUT

MOMENTS FIELD POTENTIAL DENSITY
IEMOM = 1 IEFILD = 0 IEPOT = 0 IEDEN = 0
WHERE =COMASS WHERE =NUCLEI WHERE =NUCLEI WHERE =NUCLEI
OUTPUT=BOTH OUTPUT=BOTH OUTPUT=BOTH OUTPUT=BOTH
IEMINT= 0 IEFINT= 0 IEDINT= 0
MORB = 0

Sekarang kita melihat sebagian hasil perhitungan SCF (self-consistent field). Energi tolakan inti adalah 31,41138 hartree. Salah satu keunggulan file keluaran GAMESS adalah bahwa program ini menunjukkan data untuk setiap iterasi. Perhatikan bahwa energi molekul pada awalnya adalah -112,168549217. Melalui 9 iterasi, terlihat energi menjadi semakin rendah. Perhatikan pula kolom kedua, tempat perubahan energi ditunjukkan. Ketika tidak ada perubahan lagi (0,0000000), perhitungan berhenti. Proses mencapai titik ketika energi berubah dari satu iterasi ke iterasi berikutnya dikenal sebagai konvergensi. Pada bagian Troubleshooting ditunjukkan run yang gagal konvergen.

RHF SCF CALCULATION

NUCLEAR ENERGY = 31.4113829018
MAXIT = 30 NPUNCH= 2
EXTRAP=T DAMP=F SHIFT=F RSTRCT=F DIIS=F DEM=F SOSCF=T
DENSITY MATRIX CONV= 1.00E-05
SOSCF WILL OPTIMIZE 32 ORBITAL ROTATIONS, SOGTOL= 0.250
MEMORY REQUIRED FOR RHF STEP= 31304 WORDS.
ITER EX DEM TOTAL ENERGY E CHANGE DENSITY CHANGE ORB. GRAD
1 0 0 -112.168549217
-112.168549217 0.540318378 0.000000000
-----START SECOND ORDER SCF-----
2 1 0 -112.340149900 -0.171600683 0.124075012 0.082743342
3 2 0 -112.350638373 -0.010488473 0.051006698 0.029083644
4 3 0 -112.353551287 -0.002912914 0.002774858 0.001367645
5 4 0 -112.353558921 -0.000007634 0.000726379 0.000287474
6 5 0 -112.353559205 -0.000000284 0.000048597 0.000027764
7 6 0 -112.353559210 -0.000000005 0.000029290 0.000009094
8 7 0 -112.353559210 -0.000000001 0.000014179 0.000003300
9 8 0 -112.353559211 0.000000000 0.000002417 0.000001070

DENSITY CONVERGED

 TIME TO FORM FOCK OPERATORS= 0.0 SECONDS (0.0 SEC/ITER)
 TIME TO SOLVE SCF EQUATIONS= 0.0 SECONDS (0.0 SEC/ITER)
 FINAL RHF ENERGY IS -112.3535592105 AFTER 9 ITERATIONS

Bagian berikut menunjukkan informasi tentang 12 orbital molekul, sama seperti yang telah kita lihat pada keluaran Gaussian. CATATAN: bagian ini tidak akan dianotasi dengan tingkat perincian seperti pada bab Gaussian. Silakan merujuk kembali ke bab tersebut untuk penjelasan rinci:

 EIGENVECTORS

		1	2	3	4	5			
		-20.3152	-11.1264	-1.3447	-0.8136	-0.6419			
		A	A	A	A	A			
1	C 1 S	0.000521	0.992581	-0.124271	-0.184826	0.000000			
2	C 1 S	-0.007394	0.033327	0.276941	0.569940	0.000000			
3	C 1 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.535073			
4	C 1 Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000			
5	C 1 Z	-0.006397	0.000468	0.158715	-0.232591	0.000000			
6	O 2 S	0.994269	0.000106	-0.218840	0.098791	0.000000			
7	O 2 S	0.026135	-0.005783	0.764515	-0.427376	0.000000			
8	O 2 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.437374			
9	O 2 Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000			
10	O 2 Z	-0.005760	0.001577	-0.173941	-0.159552	0.000000			
11	H 3 S	0.000217	-0.006684	0.032808	0.265787	0.298505			
12	H 4 S	0.000217	-0.006684	0.032808	0.265787	-0.298505			
		6	7	8	9	10			
		-0.5493	-0.4491	-0.3559	0.2848	0.6499			
		A	A	A	A	A			
1	C 1 S	0.033861	0.000000	0.000000	0.000000	-0.208062			
2	C 1 S	-0.108262	0.000000	0.000000	0.000000	1.330286			
3	C 1 X	0.000000	0.000000	-0.180847	0.000000	0.000000			
4	C 1 Y	0.000000	0.610653	0.000000	0.821332	0.000000			
5	C 1 Z	-0.443907	0.000000	0.000000	0.000000	-0.461904			
6	O 2 S	-0.094886	0.000000	0.000000	0.000000	0.027491			
7	O 2 S	0.505605	0.000000	0.000000	0.000000	-0.157731			
8	O 2 X	0.000000	0.000000	0.872795	0.000000	0.000000			
9	O 2 Y	0.000000	0.672484	0.000000	-0.771524	0.000000			
10	O 2 Z	0.680751	0.000000	0.000000	0.000000	0.236111			
11	H 3 S	0.154589	0.000000	-0.358907	0.000000	-0.906199			
12	H 4 S	0.154589	0.000000	0.358907	0.000000	-0.906199			
		11	12						
		0.7546	0.9257						
		A	A						
1	C 1 S	0.000000	-0.096966						
2	C 1 S	0.000000	0.656626						
3	C 1 X	1.165341	0.000000						

```

4 C 1 Y 0.000000 0.000000
5 C 1 Z 0.000000 1.179967
6 O 2 S 0.000000 0.117274
7 O 2 S 0.000000 -0.885175
8 O 2 X -0.321770 0.000000
9 O 2 Y 0.000000 0.000000
10 O 2 Z 0.000000 0.931305
11 H 3 S -0.857520 0.146887
12 H 4 S 0.857520 0.146887

```

Perhitungan selesai. Perhatikan bahwa perhitungan GAMESS membutuhkan 0,1 detik, dibandingkan 10,2 detik untuk Gaussian. Guru kelas dianjurkan memperhatikan perbedaan ini saat menjalankan job dalam kelas laboratorium:

```

..... END OF RHF CALCULATION .....
STEP CPU TIME = 0.01 TOTAL CPU TIME = 0.1 ( 0.0 MIN)
TOTAL WALL CLOCK TIME= 0.0 SECONDS, CPU UTILIZATION IS 100.00%

```

GAMESS memberikan laporan yang baik tentang kontribusi perhitungan energi terhadap energi total akhir. Rasio $-V/T$ kita (teorema virial) tidak tepat 2,0, sehingga kita mengetahui bahwa persamaan Schrödinger tidak diselesaikan secara eksak:

```

-----
ENERGY COMPONENTS
-----
WAVEFUNCTION NORMALIZATION = 1.0000000000
ONE ELECTRON ENERGY = -216.3373904965
TWO ELECTRON ENERGY = 72.5724483841
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 31.4113829018
-----
TOTAL ENERGY = -112.3535592105
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 72.5724483841
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -327.7395695989
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 31.4113829018
-----
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -223.7557383130
TOTAL KINETIC ENERGY = 111.4021791024
VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0085400494
..... PI ENERGY ANALYSIS .....
ENERGY ANALYSIS:
FOCK ENERGY= -71.1924888293
BARE H ENERGY= -216.3373904965
ELECTRONIC ENERGY = -143.7649396629
KINETIC ENERGY= 111.4021791024
N-N REPULSION= 31.4113829018
TOTAL ENERGY= -112.3535567611
SIGMA PART(1+2)= -134.6135275556
(K,V1,2)= 107.8483151961 -306.7810676479 64.3192248961
PI PART(1+2)= -9.1514121073

```

```

(K,V1,2)= 3.5538639063 -20.9585019511 8.2532259374
SIGMA SKELETON, ERROR= -103.2021446538 0.0000000000
MIXED PART= 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00
..... END OF PI ENERGY ANALYSIS .....

```

Seperti pada Gaussian, sekarang kita memperoleh analisis populasi Mulliken. Ini merupakan metode standar yang digunakan pada sebagian besar paket perangkat lunak untuk memperkirakan sebaran elektron di seluruh molekul. GAMESS juga menyertakan analisis populasi Löwdin, metode populer lainnya. Keluaran memperlihatkan kedua metode tersebut dalam perbandingan:

```

-----
MULLIKEN AND LOWDIN POPULATION ANALYSES
-----
MULLIKEN ATOMIC POPULATION IN EACH MOLECULAR ORBITAL
      1      2      3      4      5
      2.000000 2.000000 2.000000 2.000000 2.000000
1      -0.001501 2.002605 0.505300 1.020206 0.925208
2      2.001496 -0.000710 1.469012 0.323857 0.501888
3      0.000002 -0.000948 0.012844 0.327969 0.286452
4      0.000002 -0.000948 0.012844 0.327969 0.286452
      6      7      8
      2.000000 2.000000 2.000000
1      0.455440 0.920662 0.100990
2      1.404409 1.079338 1.409200
3      0.070076 0.000000 0.244905
4      0.070076 0.000000 0.244905
----- POPULATIONS IN EACH AO -----
      MULLIKEN      LOWDIN
1 C 1 S      1.99359      1.98707
2 C 1 S      1.13183      1.03989
3 C 1 X      1.02620      1.04257
4 C 1 Y      0.92066      0.92248
5 C 1 Z      0.85663      0.92888
6 O 2 S      1.99808      1.99725
7 O 2 S      1.86675      1.74520
8 O 2 X      1.91109      1.91446
9 O 2 Y      1.07934      1.07752
10 O 2 Z      1.33324      1.37890
11 H 3 S      0.94130      0.98289
12 H 4 S      0.94130      0.98289
----- MULLIKEN ATOMIC OVERLAP POPULATIONS -----
(OFF-DIAGONAL ELEMENTS NEED TO BE MULTIPLIED BY 2)
      1      2      3      4
1      4.7277211
2      0.4486310 7.7871609
3      0.3762790 -0.0236505 0.6271622
4      0.3762790 -0.0236505 -0.0384912 0.6271622
TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS
ATOM      MULL.POP. CHARGE      LOW.POP. CHARGE
1 C      5.928910 0.071090      5.920895 0.079105

```

2 O	8.188491	-0.188491	8.113326	-0.113326
3 H	0.941299	0.058701	0.982889	0.017111
4 H	0.941299	0.058701	0.982889	0.017111

Bagian berikutnya menjelaskan orde ikatan dan distribusi valensi. Perhatikan bahwa terdapat sedikit lebih dari ikatan rangkap dua antara atom 1 dan 2 (karbon dan oksigen), serta sedikit kurang dari ikatan tunggal antara karbon dan hidrogen. Pada bagan Valensi Total, perhatikan ukuran ikatan - tidak tepat 4 untuk karbon sebagaimana biasanya dijelaskan:

```

-----
BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS   BOND ORDER THRESHOLD=0.050
-----
          BOND          BOND          BOND
ATOM PAIR DIST ORDER  ATOM PAIR DIST ORDER  ATOM PAIR DIST ORDER
  1  2  1.207  2.036    1  3  1.083  0.937    1  4  1.083  0.937
          TOTAL          BONDED          FREE
          VALENCE        VALENCE        VALENCE
  1 C          3.909        3.909        0.000
  2 O          2.126        2.126        0.000
  3 H          0.997        0.997        0.000
  4 H          0.997        0.997        0.000

```

Momen dipol, yang di sini disebut momen elektrostatik, dijelaskan sebagai berikut:

```

-----
ELECTROSTATIC MOMENTS
-----
POINT 1      X      Y      Z (BOHR)  CHARGE
          0.000000  0.000000  0.000000  0.00 (A.U.)
          DX      DY      DZ      /D/ (DEBYE)
          0.000000  0.000000  -1.513771  1.513771

```

Komentar penutup akhir. Kita hanya menggunakan 1 MW (megawords) memori, job membutuhkan 0,1 detik waktu server, dan yang paling penting, kita memperoleh pesan “EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY”:

```

..... END OF PROPERTY EVALUATION .....
STEP CPU TIME = 0.00 TOTAL CPU TIME = 0.1 ( 0.0 MIN)
TOTAL WALL CLOCK TIME= 0.0 SECONDS, CPU UTILIZATION IS 100.00%
100000 WORDS OF DYNAMIC MEMORY USED
EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Sat Jul 8 08:35:55 2006
DDI: 920 bytes (0.0 MB / 0 MWords) used by master data server.

```

```

-----
CPU timing information for all processes
=====
0: 0.062990 + 0.009998 = 0.072988
-----
ddikick.x: exited gracefully.

```

Pemecahan Masalah Job GAMESS:

Secara mendasar terdapat dua jenis job “gagal” dalam GAMESS:

1. job yang benar-benar menghasilkan pesan “Failed”, ditampilkan dengan cetakan merah pada WebMO Job Manager
2. job yang menghasilkan satu atau beberapa hasil yang jelas bukan jawaban kimia yang masuk akal

Kedua jenis job gagal tersebut dijelaskan di sini.

Pesan Job Gagal

Seperti program kimia komputasi lainnya, ada kalanya job gagal. Hal ini dapat terjadi karena berbagai alasan. Job yang gagal dapat sulit didiagnosis. Untuk pengguna sumber daya North Carolina WebMO, staf pendukung dapat membantu mendiagnosis kegagalan job dan secara teratur mengawasi job yang berjalan di server.

Untuk job gagal dalam GAMESS, mengklik ikon file di bawah label Actions pada Job Manager akan memberikan daftar berbasis teks dari seluruh file keluaran. Dengan menggulir ke bagian bawah, informasi tentang kegagalan job diberikan. Sebagian keluaran dalam contoh di bawah ini telah dihapus. Pada job gagal ini, perhitungan gagal setelah 132,6 detik (2,2 menit) waktu jalan, dengan pesan “EXECUTION OF GAMESS TERMINATED -ABNORMALLY- AT Wed Jul 12 06:47:00 2006”. Mengapa job ini gagal? Dalam kasus khusus ini, GAMESS cukup jelas menyampaikan masalahnya. Program menyatakan bahwa “ENERGY DID NOT CONVERGE...ABORTING HESSIAN”. Saat berupaya mencari nilai energi terendah dan geometri terbaik untuk molekul ini, program tidak dapat lagi melanjutkan perhitungan. Ketika program melakukan perhitungan self-consistent field (SCF), ia menyusun jenis persamaan matematis yang dikenal sebagai matriks. Dalam sebagian besar kasus, digunakan jenis matriks khusus yang disebut matriks Hessian. Bagi pembaca yang berorientasi matematis, matriks Hessian adalah matriks persegi yang dibangun dari turunan parsial kedua energi molekul. Bagi pembaca yang belum mempelajari kalkulus, cukup diketahui bahwa Hessian yang gagal biasanya merupakan hal yang buruk!

```
-----
ELECTROSTATIC MOMENTS
-----
POINT 1      X      Y      Z (BOHR)  CHARGE
          0.000000  0.000000  0.000000  0.00 (A.U.)
          DX      DY      DZ      /D/ (DEBYE)
-3273.979737 -443.217695  90.957048 3305.095827
..... END OF PROPERTY EVALUATION .....
STEP CPU TIME =  0.59 TOTAL CPU TIME =  132.6 (  2.2 MIN)
TOTAL WALL CLOCK TIME=  133.8 SECONDS, CPU UTILIZATION IS  99.16%
ENERGY DID NOT CONVERGE...ABORTING HESSIAN
EXECUTION OF GAMESS TERMINATED -ABNORMALLY- AT Wed Jul 12 06:47:00 2006
695053 WORDS OF DYNAMIC MEMORY USED
STEP CPU TIME =  0.00 TOTAL CPU TIME =  132.6 (  2.2 MIN)
TOTAL WALL CLOCK TIME=  133.8 SECONDS, CPU UTILIZATION IS  99.16%
A fatal error occur on DDI Process 0.
ddickick.x: application process 0 quit unexpectedly.
```

ddikick.x: Fatal error detected.

The error is most likely to be in the application, so check for input errors, disk space, memory needs, application bugs, etc.

ddikick.x will now clean up all processes, and exit...

ddikick.x: Sending kill signal to DDI processes.

ddikick.x: Execution terminated due to error(s).

Dengan kesalahan khusus ini, apa yang harus dilakukan? Kadang-kadang cukup dengan memulai ulang perhitungan (menggunakan ikon Restart di bawah opsi Actions). Sebagai contoh, kami menjalankan job GAMESS pada molekul obat streptomisin. Molekul ini kami unduh sebagai file PDB (streptomycin.pdb) yang kami temukan melalui pencarian Google. Dengan menggunakan fitur Import pada editor, kami mengimpor molekul ini dan melakukan perhitungan frekuensi vibrasi. Job tersebut gagal. Dugaan pertama kami adalah terdapat sesuatu yang salah pada struktur yang diimpor, sehingga kami memulai ulang job dan meminta optimasi geometri sebagai upaya membersihkan molekul. Upaya ini juga gagal. Kemudian kami kembali ke editor molekul dan membuka molekul tersebut. Dengan menggunakan opsi Comprehensive pada menu Cleanup, kami menyesuaikan geometri molekul. Setelah melakukannya, kami melihat bahwa builder berusaha memberi muatan pada berbagai atom dan, sebagai konsekuensinya, pada keseluruhan molekul. Dengan menggunakan opsi Adjust pada menu Tools, kemudian opsi Charges pada menu Adjust, kami mengubah atom bermuatan menjadi atom netral. Pada titik ini, kami menjalankan perhitungan Molecular Energy di bawah GAMESS, dan job berjalan hingga selesai.

Streptomycin	Molecular Energy - Gamess	7/12/2006 8:48	Complete	8:37	
streptomycin	Geometry Optimization - Gamess	7/12/2006 7:18	Failed	2:13	
Streptomycin	Vibrational Frequencies - Gamess	7/12/2006 6:44	Failed	2:12	

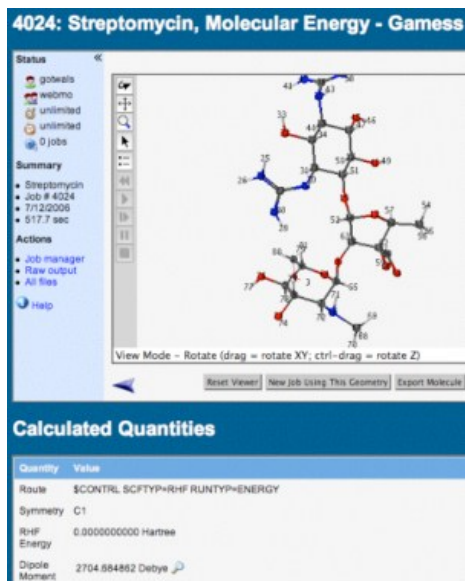
Tampilan riwayat percobaan job streptomisin pada GAMESS dalam WebMO.

Catatan khusus untuk guru: kami menyarankan Anda merujuk Bab 18: Gaussian untuk pembahasan tentang masalah waktu-jalan tertentu yang umum pada semua paket perangkat lunak di server North Carolina High School Computational Chemistry.

Job yang memberikan hasil meragukan

Meskipun job GAMESS berjalan hingga selesai, selalu mungkin bahwa hasilnya memiliki akurasi kimia yang meragukan. Keluaran yang menunjukkan momen dipol sangat besar, nilai energi tidak biasa, panjang ikatan dan derajat yang besar, serta nilai mencurigakan lainnya seharusnya membuat pengguna berhati-hati. Pengguna kode kimia komputasi apa pun harus mengingat bahwa semua perhitungan menggunakan satu atau lebih pendekatan, sehingga memiliki sejumlah galat. Namun, nilai yang sangat terdistorsi atau tidak biasa seharusnya mendorong pengguna untuk mengabaikan job tersebut, meskipun diperoleh pesan “EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY”. Galat yang tidak biasa paling jelas ketika seorang pengguna atau sekelompok pengguna menghitung suatu sifat dari molekul-molekul yang berkaitan. Misalnya, jika sekelompok siswa melakukan perhitungan energi molekul pada sekelompok asam karboksilat, dan salah satu

run sangat berbeda dari yang lain, sikap skeptis yang sehat terhadap job tersebut mungkin diperlukan. Mudah-mudahan, membuat ulang molekul itu dan menjalankan ulang perhitungan akan menyelesaikan masalah.



Contoh hasil yang perlu ditinjau kembali karena nilainya meragukan.

Sekali lagi, untuk guru dan siswa North Carolina, staf pendukung kimia komputasi dapat memberikan bantuan terhadap hasil dengan akurasi yang meragukan. Informasi kontak tersedia pada halaman utama server (<http://www.shodor.org/chemistry>).

Alat Pendukung GAMESS:

Antarmuka WebMO menyediakan sebagian besar, jika bukan seluruh, fungsionalitas pendukung yang diperlukan pengguna GAMESS. Pembaca kembali dianjurkan membaca bab sebelumnya tentang Gaussian. Banyak komentar mengenai alat pendukung untuk Gaussian juga berlaku bagi GAMESS.

Sebagaimana dijelaskan dalam bab sebelumnya, salah satu aspek yang paling membingungkan bagi pengguna baru adalah ragam format file yang digunakan. Kode yang berbeda memerlukan jenis format yang berbeda, terutama terkait cara geometri molekul dijelaskan. Beberapa kode menggunakan format MOL, beberapa PDB, dan beberapa koordinat Kartesius XYZ. WebMO dapat mengimpor dan mengekspor sebagian besar format yang dihasilkan oleh kode lain. Misalnya, dengan menggunakan fitur WebMO Export Molecule, molekul dapat diekspor dalam tujuh format berbeda, termasuk:

1. MOL
2. PDB
3. XYZ
4. Gaussian
5. Gaussian Cartesian
6. MOPAC
7. MOPAC Cartesian

Salah satu alat yang sering disebut dalam literatur riset adalah “Babel”, program perangkat lunak bebas yang berjalan pada semua komputer. Babel, dinamai berdasarkan rujukan Biblikal tentang banyak bahasa, dirancang untuk mengonversi format apa pun menjadi format lain. Pengguna dapat mengunduh Babel dan menggunakannya untuk mengonversi file yang tidak dapat diimpor langsung ke antarmuka WebMO. Namun, format yang paling sering digunakan sudah tersedia di WebMO. Untuk pengguna North Carolina, staf pendukung dapat membantu konversi format yang sulit atau tidak biasa.

BAB 20: MOPAC

Catatan Kunci:

Dasar-Dasar MOPAC:

MOPAC adalah singkatan dari Molecular Orbital Package, dan terutama merupakan karya J. P. Stewart dari U.S. Air Force Academy. MOPAC merupakan paket perangkat lunak semiempiris yang sangat populer, dan terintegrasi ke dalam banyak kode komersial, seperti CAChe. MOPAC menjalankan semua metode semiempiris dasar, termasuk AM1, PM3, dan MNDO/3. Program ini memiliki kemampuan menjalankan perhitungan kimia kuantum dasar: optimasi geometri, energi molekuler, orbital molekuler, frekuensi vibrasi, pemindaian koordinat, termodinamika (termokimia), dan struktur transisi. Dalam melaporkan energi, MOPAC melaporkan kalor pembentukan (dalam kcal/mole), bukan energi dalam hartree. Server North Carolina High School Computational Chemistry menggunakan MOPAC7. MOPAC 2003 adalah versi komersial perangkat lunak ini, sedangkan MOPAC7 masih tersedia tanpa biaya. MOPAC adalah alat yang berguna untuk perhitungan pada molekul yang lebih besar, dan dibandingkan dengan kode lain pada server North Carolina, menjalankan perhitungan dengan sangat cepat.

Menjalankan Job MOPAC:

Job MOPAC dijalankan dari antarmuka WebMO dengan cara yang sama persis seperti Gaussian dan GAMESS. Pengguna yang cermat akan memperhatikan bahwa tidak ada opsi untuk memilih basis set. Pengguna cukup memilih teori - PM3, AM1, atau MNDO/3. Tab Advanced dan Preview menyediakan opsi bagi pengguna tingkat lanjut untuk menyesuaikan dan meninjau file input. Setelah job selesai, mengklik nama job atau kaca pembesar akan menampilkan jendela View Job dengan hasil teks dan grafis. Job MOPAC berjalan sangat cepat dibandingkan Gaussian dan GAMESS. Dengan demikian, MOPAC merupakan pilihan yang baik untuk kelompok siswa besar dan/atau molekul yang lebih besar.

Kata Kunci MOPAC:

MOPAC mengikuti sistem kata kunci yang terdapat pada sebagian besar paket perangkat lunak kimia komputasi. Kata kunci memungkinkan pengguna menyesuaikan file input. Dalam sistem seperti WebMO, kata kunci standar sudah dibangun ke dalam menu pull-down dan menyediakan sebagian besar fungsionalitas yang diperlukan oleh sebagian besar pengguna.

Menafsirkan Keluaran MOPAC:

File keluaran MOPAC jauh kurang rinci dibandingkan keluaran Gaussian atau GAMESS. Karena itu, file keluaran MOPAC berguna sebagai sumber untuk membantu pengguna pemula menafsirkan file keluaran. File keluaran beranotasi disertakan dalam bab ini.

Pemecahan Masalah Job MOPAC:

Job MOPAC berjalan hingga selesai pada sebagian besar waktu, dan kodenya sangat stabil. Pesan galat dapat ditemukan pada file Raw output di Job Manager, dan sangat spesifik mengenai jenis galat serta kata kunci yang dapat digunakan untuk mengatasinya.

Dasar-Dasar MOPAC:

MOPAC adalah paket perangkat lunak semiempiris terkenal, yang dikembangkan terutama oleh J. P. Stewart dari U.S. Air Force Academy. Server WebMO di North Carolina menjalankan MOPAC7, versi nonkomersial

terbaru dari perangkat lunak ini. MOPAC 2003 ditemukan dibundel dalam sejumlah paket perangkat lunak kimia komputasi komersial, seperti program CACHe dari Fujitsu. Nama tersebut memiliki sejarah menarik, ditemukan pada halaman MOPAC pengembang:

The name MOPAC should be understood to mean "Molecular Orbital PACKage". The origin of the name is somewhat unusual, and might be of general interest: The original program was written in Austin, Texas. One of the roads in Austin is unusual in that the Missouri-Pacific railway runs down the middle of the road. Since this railway was called the MO-PAC, when names for the program were being considered, MO-PAC was an obvious contender.

MOPAC7 menjalankan beberapa teknik dasar yang terdapat dalam metode kimia kuantum semiempiris:

1. AM1: Austin Method 1 (dikembangkan di University of Texas at Austin). Metode semiempiris AM1 hanya dapat menghitung molekul dengan unsur yang ditunjukkan pada daftar di sebelah kanan.
2. PM3: Parameterized Model 3, versi AM1 yang ditingkatkan. Metode PM3 tidak akan menghitung molekul dengan unsur yang tidak terdapat pada daftar unsur yang ditunjukkan di sini.
3. MNDO dan MNDO/3: kedua metode ini merupakan metode semiempiris yang lebih lama. Server North Carolina WebMO menyediakan akses ke MNDO/3.

ELEMENT	AM1	PM3
H	X	X
Li		X
Be		X
B	X	
C	X	X
N	X	X
O	X	X
F	X	X
Na		
Mg		X
Al	X	X
Si	X	X
P	X	X
S	X	X
Cl	X	X
Ca		
Fe		
Cu		
Zn	X	X
Ga		
Ge	X	X
As	X	
Se	X	
Br	X	X
Cd		
In		
Sn	X	X
Sb	X	
Te	X	
I	X	X
Hg	X	X
Tl		
Pb		X
Bi		

Daftar unsur yang didukung untuk metode AM1 dan PM3 sebagaimana ditampilkan pada dokumen sumber.

Tinjauan dokumentasi MOPAC (tersedia dari berbagai situs) mencantumkan kemampuan MOPAC7 sebagai berikut. Daftar ini disajikan secara verbatim di sini sebagai alat pengajaran. Seiring meningkatnya pemahaman Anda tentang kimia komputasi, terminologi pada daftar ini, dan daftar sejenisnya, diharapkan menjadi tidak terlalu menakutkan. Daftar kemampuan MOPAC berikut dapat digunakan untuk menilai pemahaman Anda terhadap bab-bab sebelumnya dalam Panduan ini.

1. MNDO, MINDO/3, AM1, dan Hamiltonian PM3.
2. Metode Restricted Hartree-Fock (RHF) dan Unrestricted Hartree-Fock (UHF).
3. Interaksi konfigurasi yang luas
 1. 100 konfigurasi

2. Singlet, Doublet, Triplet, Quartet, Quintet, dan Sextet
3. Keadaan tereksitasi
4. Optimasi geometri, dan sebagainya, pada keadaan yang ditentukan
5. Perhitungan SCF tunggal
6. Optimasi geometri
7. Minimisasi gradien
8. Penentuan lokasi struktur transisi
9. Perhitungan koordinat lintasan reaksi
10. Perhitungan konstanta gaya
11. Analisis koordinat normal
12. Perhitungan dipol transisi
13. Perhitungan sifat termodinamika
14. Orbital terlokalisasi
15. Orde ikatan kovalen
16. Analisis ikatan menjadi kontribusi sigma dan pi
17. Perhitungan polimer satu dimensi
18. Perhitungan Dynamic Reaction Coordinate
19. Perhitungan Intrinsic Reaction Coordinate

Menjalankan Job MOPAC:

Menjalankan job MOPAC dari antarmuka WebMO mengikuti prosedur standar:

1. membangun molekul menggunakan editor molekul berbasis Java
2. memilih MOPAC sebagai mesin komputasi
3. memilih perhitungan dan teori yang diinginkan (PM3, AM1, MNDO/3)
4. memastikan bahwa muatan dan multiplisitas diatur dengan benar

Dengan menggunakan tab Advanced, pengguna dapat mengubah parameter lain dan mengetikkan kata kunci tambahan untuk menyesuaikan job. Kemampuan Preview/Generate memungkinkan pengguna melihat file input aktual yang dikirimkan ke perangkat lunak MOPAC. File input untuk perhitungan orbital molekul formaldehida kami, menggunakan metode PM3, ditampilkan di bawah ini:

- a. PM3 1SCF GRAPH VECTORS BONDS CHARGE=0 SINGLET
- b. Formaldehyde MOs
- c. C 0.0000000 0 0.0000000 0 0.0000000 0 0 0 0
- d. O 1.2070000 1 0.0000000 0 0.0000000 0 1 0 0
- e. H 1.0832466 1 122.52961 1 0.0000000 0 1 2 0
- f. H 1.0832466 1 122.52961 1 180.00000 1 1 2 3

Uraian setiap baris adalah sebagai berikut. CATATAN: kami menambahkan notasi a, b, c di sisi kiri file input agar mudah dirujuk. Notasi ini bukan bagian dari file input MOPAC.

- a. Baris pertama menjelaskan kekhususan perhitungan:
 1. PM3: teori, atau metode, yang digunakan. PM3 adalah parameterized model 3, metode semiempiris paling kuat yang tersedia dalam MOPAC.
 2. ISCF: kata kunci ini memberi tahu MOPAC untuk melakukan satu perhitungan self-consistent field (SCF) lengkap. Diharapkan perhitungan SCF akan konvergen.
 3. GRAPH: perintah kata kunci ini memberi tahu MOPAC untuk menghasilkan data yang diperlukan untuk membuat berbagai grafik. Dalam WebMO, grafik dapat dilihat menggunakan program MOViewer, yang dimuat secara otomatis dengan mengklik berbagai ikon kaca pembesar.
 4. VECTORS: perintah kata kunci ini meminta MOPAC mencetak semua eigenvector, atau eigenvalue, untuk orbital molekul.
 5. BONDS: perintah kata kunci ini meminta MOPAC mencetak informasi orde ikatan yang ditemukan dalam molekul.
 6. CHARGE=0: muatan pada formaldehida tetap nol.
 7. SINGLET: multiplisitas spin molekul formaldehida adalah 1, atau dikenal sebagai singlet.
- b. Ini adalah judul job, dan berasal dari kotak Job Title pada antarmuka WebMO.
- c. Baris c sampai f mendeskripsikan geometri molekul, menggunakan format MOPAC. Format masukan geometri mirip dengan Z-matrix, beserta tabel koneksi pada setiap baris data geometri. Panjang ikatan ditunjukkan dalam angstrom (Å), sedangkan sudut ikatan dan dihedral ditunjukkan dalam derajat.
- d. Geometri berlanjut
- e. Geometri berlanjut
- f. Geometri berlanjut

Kata Kunci MOPAC:

MOPAC mengikuti metode yang digunakan oleh banyak paket pemodelan molekul dalam penggunaan notasi kata kunci. Sebagaimana dijelaskan sebelumnya, kata kunci paling dasar telah diprogram ke dalam antarmuka WebMO dan secara otomatis dimasukkan ke dalam file input saat Anda memilih opsi dari menu pull-down. Terdapat tiga kategori umum kata kunci dalam MOPAC:

1. Control keywords secara langsung memengaruhi hasil kimia, seperti kalor pembentukan yang dihitung (ΔH_f). Contoh control keywords adalah:
 1. AM1: gunakan metode AM1
 2. SADDLE: optimalkan struktur transisi dengan mencoba menemukan titik pelananya
 3. THERMO: lakukan perhitungan termodinamika
 4. XYZ: alih-alih menggunakan format geometri MOPAC, gunakan format Kartesius XYZ untuk file input
2. Output keywords menentukan informasi apa yang akan dicetak dalam file Raw Output. Pengguna perlu mencatat bahwa keluaran yang ditunjukkan pada jendela WebMO View Job/Calculated Quantities tidak berubah jika pengguna menambahkan output keywords secara manual. Kuantitas tersebut hanya dapat dilihat dalam file Raw Output. Contoh output keywords adalah sebagai berikut:
 1. IELECTRON: mencetak matriks satu-elektron
 2. DENSITY: mencetak matriks densitas
 3. GRADIENTS: mencetak semua gradien untuk perhitungan kalor pembentukan
 4. LARGE: mencetak keluaran yang diperluas
 5. MULLIK: mencetak informasi analisis populasi Mulliken

3. Working keywords memengaruhi bagaimana job akan ditangani oleh komputer. Contoh working keywords adalah sebagai berikut:
 1. GNORM: kata kunci ini memungkinkan pengguna memodifikasi seberapa presisi suatu perhitungan optimasi geometri.
 2. ITRY=NN: kata kunci ini berarti iteration tries, dan biasanya diatur (default) ke 200. Meningkatkan nilai ini meminta perhitungan menambah jumlah iterasi yang dilakukan dalam usaha menemukan nilai energi terendah.
 3. DUMP: kata kunci ini kadang berguna jika menghitung molekul yang sangat besar. Dengan kata kunci ini, hasil antara dibuang ke file sementara, untuk digunakan jika job gagal pada suatu titik. Waktu dump default adalah 14400 detik (empat jam), tetapi dapat diubah menggunakan DUMP=NN, dengan NN adalah waktu dalam detik.

Menafsirkan Keluaran MOPAC:

MOPAC memiliki reputasi dalam komunitas kimia komputasi sebagai program yang memiliki file keluaran verbose dan membantu. Bacaan ini menjelaskan secara dasar berbagai bagian dari sebuah file keluaran yang relatif sederhana. Dalam sebagian besar kasus, pengguna server North Carolina High School Computational Chemistry akan memperoleh hampir semua hasil perhitungannya dari jendela keluaran standar yang disediakan oleh perangkat lunak WebMO. Namun, terdapat sangat banyak informasi yang terkandung dalam file Raw Output, yang tersedia pada jendela Job Manager.

Pembaca dipersilakan menelusuri bagian ini secara cepat, dan kembali membacanya sesuai kebutuhan sebagai rujukan.

Komentar atau informasi keluaran yang relevan dicetak tebal dan disisipkan di dalam keluaran. File keluaran aktual ditampilkan menjorok, menggunakan font yang sedikit berbeda. File MOPAC tidak memiliki bagian besar yang menjelaskan masalah legal atau saran sitasi seperti yang terdapat pada Gaussian dan GAMESS: Bagian ini menunjukkan bahwa Anda menggunakan MOPAC, Versi 7, yang masih berada dalam domain publik:

```
*****
**                               **
**      MOPAC (PUBLIC DOMAIN)      **
**                               **
*****
**      PM3 CALCULATION RESULTS      **
*****
*      MOPAC: VERSION 7.00      CALC'D. Sat Jul 8 08:56:41 2006
Bagian ini menunjukkan kata kunci yang secara otomatis dimasukkan WebMO dari menu pull-down. Dalam
job ini, kita meminta perhitungan orbital molekul menggunakan Hamiltonian PM3, pada molekul
formaldehida, dengan muatan 0 dan multiplisitas spin singlet:
* VECTORS - FINAL EIGENVECTORS TO BE PRINTED
* BONDS - FINAL BOND-ORDER MATRIX TO BE PRINTED
* GRAPH - GENERATE FILE FOR GRAPHICS
* SINGLET - SPIN STATE DEFINED AS A SINGLET
*
*      CHARGE ON SYSTEM = 0
*
* T= - A TIME OF 14400.0 SECONDS REQUESTED
```

- * DUMP=N - RESTART FILE WRITTEN EVERY 14400.0 SECONDS
- * 1SCF - DO 1 SCF AND THEN STOP
- * PM3 - THE PM3 HAMILTONIAN TO BE USED

*****400BY400

Bagian berikutnya mengulangi baris kontrol dan judul dari file input Anda:

```
PM3 1SCF GRAPH VECTORS BONDS CHARGE=0 SINGLET
```

Formaldehyde MOs

Bagian berikutnya menunjukkan geometri molekul, dengan panjang ikatan dalam angstrom (Å) dan sudut ikatan dalam derajat. Geometri ditampilkan dengan sistem koordinat MOPAC serta dalam koordinat Kartesius (XYZ). Pembaca dianjurkan mencoba menguraikan sistem notasi yang digunakan di sini:

```

ATOM CHEMICAL BOND LENGTH BOND ANGLE TWIST ANGLE
NUMBER SYMBOL (ANGSTROMS) (DEGREES) (DEGREES)
(I)      NA:I      NB:NA:I  NC:NB:NA:I  NA  NB  NC
 1      C
 2      O      1.20695 *
 3      H      1.08324 * 122.52865 *
 4      H      1.08324 * 122.52865 * 180.00000 * 1 2 3
      CARTESIAN COORDINATES
NO.  ATOM   X      Y      Z
 1    C     .0000 .0000 .0000
 2    O     1.2070 .0000 .0000
 3    H     -.5825 .9133 .0000
 4    H     -.5825 -.9133 .0000

```

Simetri grup titik molekul - C_{2v} - diidentifikasi:

```

MOLECULAR POINT GROUP : C2V
H: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).
C: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).
O: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

```

Keluaran menyatakan bahwa kita melakukan perhitungan Restricted Hartree-Fock, dengan semua elektron berpasangan, dan bahwa terdapat enam orbital yang memuat 12 elektron. MOPAC mengabaikan dua orbital pertama; sebenarnya kita memiliki 8 orbital terisi, masing-masing dengan 2 elektron, untuk total 16 elektron:

```
RHF CALCULATION, NO. OF DOUBLY OCCUPIED LEVELS = 6
```

Tabel ini menunjukkan jarak antaratom dalam satuan angstrom (Å):

```

INTERATOMIC DISTANCES
C 1    O 2    H 3    H 4
-----

```

```

C 1 .000000
O 2 1.206953 .000000
H 3 1.083243 2.009032 .000000
H 4 1.083243 2.009032 1.826614 .000000

```

Sekali lagi, pengingat tentang apa yang diminta:

PM3 1SCF GRAPH VECTORS BONDS CHARGE=0 SINGLET
Formaldehyde MOs

Bagian berikutnya pada dasarnya merupakan pesan “berhasil”. Program mampu mencapai konvergensi kalor pembentukan menggunakan perhitungan self-consistent field. Karena itu, program tidak perlu menggunakan pengoptimal Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Pengoptimal BFGS adalah cara alternatif untuk menentukan geometri terbaik, atau teroptimasi, suatu molekul:

```

1SCF WAS SPECIFIED, SO BFGS WAS NOT USED
SCF FIELD WAS ACHIEVED
      PM3  CALCULATION
          VERSION 7.00
          Sat Jul 8 08:56:41 2006

```

Bagian berikutnya menunjukkan hasil pertama kita. Perhatikan bahwa kita memperoleh energi molekul dalam bentuk kalor pembentukan, dalam satuan kcal per mole. Bagi pengguna baru pemodelan molekul, istilah ini jauh lebih akrab daripada istilah esoterik seperti “hartree”. Karena itu, MOPAC sering menjadi alat awal yang baik bagi pemodel molekul pemula. Perhatikan juga, pada keluaran di bawah, nilai energi lain dilaporkan dalam satuan electron-volt (eV). Energi total sama dengan energi elektronik ditambah energi tolakan inti-inti (T.E. = E.E. + C-C.E):

```

FINAL HEAT OF FORMATION =   -33.97167 KCAL
TOTAL ENERGY           =   -442.70353 EV
ELECTRONIC ENERGY      =   -834.28321 EV
CORE-CORE REPULSION     =    391.57968 EV

```

Baris berikutnya menyatakan bahwa Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) memiliki nilai energi (dalam kcal/mole) sebesar 10,65128. Teorema Koopman menyatakan bahwa nilai HOMO sama dengan potensial ionisasi (IP) molekul, dan potensial ionisasi itulah yang dilaporkan di sini. Potensial ionisasi merepresentasikan energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron dari orbital terluar molekul:

```

IONIZATION POTENTIAL   =    10.65128

```

Jika Anda bertanya mengapa hanya ada 6 tingkat terisi (total 12 elektron) dan bukan 8 (total 16 elektron), ingatlah bahwa MOPAC hanya menampilkan elektron valensi:

NO. OF FILLED LEVELS = 6

Menyenangkan bahwa MOPAC menghitung nilai ini untuk kita!

MOLECULAR WEIGHT = 30.026

Sebagaimana diminta dengan kata kunci 1SCF, MOPAC melakukan satu perhitungan SCF lengkap, dan perhitungan tersebut konvergen. Perhatikan waktu komputasinya. Sebagaimana telah kita jelaskan dalam bab “Computational Analogy”, program perangkat lunak dianalogikan dengan oven, kompor, oven microwave, dan pemanggang. MOPAC adalah microwave!

SCF CALCULATIONS = 1
COMPUTATION TIME = .000 SECONDS

Kita tidak meminta MOPAC mengoptimasi molekul ini, sehingga program melaporkan bahwa panjang ikatan, sudut, dan dihedral tetap seperti sebelumnya. Koordinat Kartesius dan jarak antaratom juga dilaporkan, semuanya juga tidak berubah:

```
ATOM CHEMICAL BOND LENGTH BOND ANGLE TWIST ANGLE
NUMBER SYMBOL (ANGSTROMS) (DEGREES) (DEGREES)
(I)      NA:I    NB:NA:I    NC:NB:NA:I  NA  NB  NC
  1  C
  2  O    1.20695 *
  3  H    1.08324 * 122.52865 *
  4  H    1.08324 * 122.52865 * 180.00000 * 1 2 3
INTERATOMIC DISTANCES
0
      C 1    O 2    H 3    H 4
-----
C 1  .000000
O 2  1.206953 .000000
H 3  1.083243 2.009032 .000000
H 4  1.083243 2.009032 1.826614 .000000
MOLECULAR POINT GROUP : C2V
```

File keluaran sekarang melaporkan eigenvector, yaitu rincian orbital molekul. Tidak seperti file keluaran lain (Gaussian dan GAMESS), di sini kita hanya memperoleh 10 orbital, bukan 12. Seperti sebelumnya, keluaran menunjukkan simetri orbital A1-B1-B2; energi dalam kcal/mole; dan deskripsi rinci tentang distribusi elektron pada setiap orbital. Sebagai pengingat, pada MO-1 (“Root” 1), sebagian besar atom C ditemukan dalam orbital s, sebagian besar atom O juga s, dan kedua hidrogen merupakan orbital s. Pada Root 5 (MO-5), sebagian besar atom karbon berada dalam orbital pz, demikian pula oksigen. Hidrogen tetap berada dalam orbital s:

```
EIGENVECTORS
Root No.  1  2  3  4  5  6  7  8
          1 A1  2 A1  1 B2  3 A1  1 B1  2 B2  2 B1  4 A1
```

```

-38.019 -24.326 -17.087 -16.430 -14.279 -10.651 .790 2.747
S C 1 .4747 -.6029 .0000 -.0017 .0000 .0000 .0000 .6121
Px C 1 .2739 .2772 .0000 .5400 .0000 .0000 .0000 -.1649
Py C 1 .0000 .0000 .6234 .0000 .0000 -.2740 .0000 .0000
Pz C 1 .0000 .0000 .0000 .0000 -.5951 .0000 .8037 .0000
S O 2 .7807 .4739 .0000 -.3095 .0000 .0000 .0000 -.0588
Px O 2 -.2201 .2349 .0000 -.7181 .0000 .0000 .0000 .2202
Py O 2 .0000 .0000 .5818 .0000 .0000 .7882 .0000 .0000
Pz O 2 .0000 .0000 .0000 .0000 -.8037 .0000 -.5951 .0000
S H 3 .1444 -.3740 .3693 -.2201 .0000 -.3896 .0000 -.5226
S H 4 .1444 -.3740 -.3693 -.2201 .0000 .3896 .0000 -.5226
Root No. 9 10
3 B2 5 A1
4.155 6.655
S C 1 .0000 .1911
Px C 1 .0000 .7275
Py C 1 -.7323 .0000
Pz C 1 .0000 .0000
S O 2 .0000 -.2581
Px O 2 .0000 .5763
Py O 2 .2004 .0000
Pz O 2 .0000 .0000
S H 3 .4602 .1331
S H 4 -.4602 .1331

```

MOPAC menunjukkan muatan parsial dan densitas elektron pada masing-masing atom:

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS			
ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	.2996	3.7004
2	O	-.3100	6.3100
3	H	.0052	.9948
4	H	.0052	.9948

Momen dipol, dalam satuan debye, ditampilkan dengan perincian distribusinya:

DIPOLE	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHG.	-1.826	.000	.000	1.826
HYBRID	-.349	.000	.000	.349
SUM	-2.175	.000	.000	2.175

CARTESIAN COORDINATES				
NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	.0000	.0000	.0000
2	O	1.2070	.0000	.0000
3	H	-.5825	.9133	.0000
4	H	-.5825	-.9133	.0000

MOPAC menunjukkan bagaimana elektron didistribusikan pada masing-masing dari 10 orbital. Jika nilai-nilai ini dijumlahkan, kita memperoleh nilai 12, yaitu jumlah elektron valensi pada molekul formaldehida:

```

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS
1.17769 .88696 .92750 .70824 1.85982 1.23873 1.91968 1.29176
.99481 .99481

```

Sebagaimana diminta dalam file input (tanpa kita perlu memintanya secara eksplisit), MOPAC memberikan laporan orde ikatan. Perhatikan khususnya informasi derajat ikatan: program melaporkan bahwa karbon memiliki kira-kira 4 ikatan, kurang lebih sebagaimana biasanya kita nyatakan. Demikian pula, oksigen memiliki sekitar 2 ikatan, dan hidrogen hampir 1 (0,935034):

```

BONDING CONTRIBUTION OF EACH M.O.
1.1280 1.2835 1.4365 1.3682 1.8297 .8712 -1.8297 -2.1644 -1.9917 -1.9313
nelecs nclose nopen nopn 12 6 6 0
*****
* STATISTICAL POPULATION ANALYSIS *
*****
DEGREES OF BONDING
0
C 1 O 2 H 3 H 4
-----
C 1 3.547085
O 2 1.983610 10.556429
H 3 .935034 .039974 .989652
H 4 .935034 .039974 .024966 .989652
SELF-Q ACTIV-Q TOTAL-Q VALENCE FREE-VA STAT.PROM MULL.PROM
1 -.15330 3.85368 3.70038 3.85368 .00000 -.29962 -.29962
2 4.24644 2.06356 6.30999 2.06356 .00000 .30999 .30999
3 -.00516 .99997 .99481 .99997 .00000 -.00519 -.00519
4 -.00516 .99997 .99481 .99997 .00000 -.00519 -.00519

```

MOPAC memberi tahu bahwa semua elektron berpasangan (closed shell), bahwa data telah ditulis agar kita dapat melihat grafik (tersedia dari antarmuka WebMO), dan bahwa job selesai dalam 0,00 detik:

```

CLOSED SHELL
DATA FOR GRAPH WRITTEN TO DISK
TOTAL CPU TIME: .00 SECONDS
== MOPAC DONE ==

```

Pemecahan Masalah Job MOPAC:

Secara mendasar terdapat dua jenis job “gagal” dalam MOPAC:

1. job yang benar-benar menghasilkan pesan “Failed” (berwarna merah!) pada WebMO Job Manager
 2. job yang menghasilkan satu atau beberapa hasil yang jelas bukan jawaban kimia yang masuk akal
- Kedua jenis job gagal tersebut dijelaskan di sini.

Pesan Job Gagal

Seperti program kimia komputasi lainnya, ada kalanya job gagal. Hal ini dapat terjadi karena berbagai alasan. Job gagal dapat sulit didiagnosis. Untuk pengguna sumber daya North Carolina WebMO, staf pendukung dapat membantu mendiagnosis kegagalan job dan secara teratur mengawasi job yang berjalan di server.

Untuk bagian ini, kami sengaja membuat dua job yang kemungkinan akan gagal, dan memang gagal:

1. Senyawa obat yang mengandung gugus peptida, didefinisikan sebagai gugus H-N-C=O dalam molekul. MOPAC tidak menyukai gugus peptida, dan menyatakannya. Dalam file Raw output, program menyatakan “this system contains -HNCO- groups.” Program juga memberi tahu apa yang harus dilakukan. Pada menu Advanced di Job Manager, kita dapat menambahkan kata kunci “MMOK”, yang menyatakan bahwa “OK” untuk menggunakan metode Molecular Mechanics guna menghitung bagian molekul ini. Secara mendasar, semua metode semiempiris (PM3, AM1, MNDO, dan MNDO/3) meremehkan cara ikatan peptida berotasi, dan koreksi mekanika molekuler memungkinkan kode menyesuaikan diri terhadap kenyataan tersebut.

Grafik ini menunjukkan percobaan kami menjalankan molekul ini. Pertama kali kami menjalankan molekul sebagaimana dibangun. Kemudian kami mencoba menjalankannya lagi setelah membersihkan geometri di builder. Akhirnya, kami menambahkan kata kunci “MMOK” pada kotak Advanced keywords, dan job berjalan hingga selesai:

Drug #3	Molecular Energy - Mopac	7/16/2006 9:25	Complete	0.1 sec	
Drug #3	Molecular Energy - Mopac	7/16/2006 9:24	Failed	0.0 sec	
Drug #3	Molecular Energy - Mopac	7/16/2006 9:21	Failed	0.0 sec	

Percobaan menjalankan job MOPAC; job berhasil setelah penambahan kata kunci MMOK.

Fragmen kode di bawah ini menunjukkan bahwa MOPAC telah menemukan gugus peptida (HNCO), dan apa yang harus dilakukan terhadapnya!

MOLECULAR POINT GROUP : C1

H: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

C: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

N: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

O: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

RHF CALCULATION, NO. OF DOUBLY OCCUPIED LEVELS = 26

THIS SYSTEM CONTAINS -HNCO- GROUPS.

YOU MUST SPECIFY "NOMM" OR "MMOK" REGARDING MOLECULAR MECHANICS CORRECTION

2. Untuk contoh kedua, kami menjalankan job MOPAC pada molekul obat streptomisin. Molekul ini kami unduh sebagai file PDB (streptomycin.pdb) yang kami temukan melalui pencarian Google. Kami cukup mengimpornya ke editor molekul dan mencoba menjalankan perhitungan energi MOPAC. Job gagal, dan keluaran mentah menyatakan bahwa program mencurigai geometri molekul. Jika kita yakin pada struktur molekul yang telah diunduh, kita dapat menjalankan molekul itu lagi dengan memasukkan kata kunci “GEO-OK” pada kotak Extra keywords di bawah tab Advanced. Seperti yang mungkin Anda duga, ini memberi tahu MOPAC bahwa geometri tersebut “OK”. Ingatlah bahwa geometri tersebut mungkin saja tidak OK, dan hasil apa pun yang diperoleh didasarkan pada hal itu!

ATOMS 17 AND 10 ARE SEPARATED BY .4725 ANGSTROMS.
TO CONTINUE CALCULATION SPECIFY "GEO-OK"

Catatan khusus untuk guru: kami menyarankan Anda merujuk Bab 18: Gaussian untuk pembahasan tentang masalah waktu-jalan tertentu yang umum bagi semua paket perangkat lunak pada server North Carolina High School Computational Chemistry.

Job yang memberikan hasil meragukan

Pembaca dianjurkan membaca pembahasan tentang hasil yang meragukan pada dua bab sebelumnya (Gaussian dan GAMESS). Seperti pada program perangkat lunak pemodelan molekul apa pun, keberhasilan penyelesaian dapat saja menghasilkan hasil yang sama sekali tidak bermakna. Kami menutup bagian ini dengan kutipan dari Quantum Chemistry: The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory karya Henry Schaefer (Dover Press, 1984). Perhatikan juga pembahasan tentang “deck of computer cards” dan rujukan terhadap Gaussian 70!

Namun demikian, harus diakui bahwa terdapat bahaya besar yang terkait dengan penerapan metode [pemodelan molekul] pada masalah kimia. Ketika seorang eksperimentalis menyerahkan senyawa baru terbarunya ke fasilitas n.m.r. departemen, setidaknya ia cukup yakin bahwa keluarannya akan berupa spektrum n.m.r. Ia mungkin harus berhati-hati bahwa spektrum n.m.r. tersebut merujuk pada satu senyawa, bukan campuran, tetapi ini adalah ketidakpastian yang telah dipelajari kimiawan untuk dihadapi. Sebaliknya, sangat mudah menyerahkan satu deck kartu komputer ke program mekanika kuantum standar seperti GAUSSIAN 70 dan menerima keluaran berupa hasil yang sama sekali tidak bermakna. Bahkan, mungkin tidak berlebihan untuk menyatakan bahwa secara harfiah terdapat ratusan perhitungan penuh galat semacam itu yang benar-benar telah dipublikasikan dalam literatur kimia. Pandangan sinis terhadap situasi ini disediakan oleh pernyataan bahwa “menjalankan beberapa perhitungan orbital molekul tidak menjadikan seseorang sebagai teoretikus struktur elektronik, sama seperti tidur di garasi tidak menjadikan seseorang sebagai mobil” (anonim, 1981).

Sekali lagi, untuk guru dan siswa North Carolina, staf pendukung kimia komputasi dapat memberikan bantuan terhadap hasil dengan akurasi yang meragukan. Informasi kontak tersedia pada halaman utama server (<http://www.shodor.org/chemistry>).

BAB 21: ALAT BERBASIS WEB

Catatan Kunci:

WebMO

WebMO adalah antarmuka berbasis web yang tersedia dalam versi freeware dan komersial (Pro), yang menyediakan pembangunan molekul sederhana, penyiapan perhitungan, dan penampilan hasil. Program ini menyediakan antarmuka yang mudah digunakan untuk berbagai paket perangkat lunak kimia komputasi, seperti Gaussian, GAMESS, MOPAC, dan Tinker. WebMO Pro, bersama dengan empat program kimia komputasi tersebut, tersedia pada server North Carolina High School Computational Chemistry. Untuk informasi lebih lanjut tentang WebMO, lihat: <http://www.webmo.net/>.

Gaussian Basis Set Order Form

Molecular Science Computing Facility dari Environmental and Molecular Sciences Laboratory (EMSL) merupakan bagian dari Pacific Northwest Laboratory yang berlokasi di Richland, Washington. Laboratorium Nasional ini didanai oleh U.S. Department of Energy. EMSL Basis Set Order Form memungkinkan pengguna mengekstrak basis set Gaussian, yang diformat secara sesuai untuk berbagai paket perangkat lunak kimia komputasi populer, termasuk Gaussian dan GAMESS. Situs ini dapat diakses di: <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.

Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database

Sebagai layanan dari National Institute of Standards and Technology (NIST), Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB) menyediakan kumpulan parameter termokimia, baik eksperimental maupun hasil perhitungan, untuk sekumpulan molekul terpilih. Data ini disediakan untuk membantu pengembang perangkat lunak mengevaluasi kinerja program dan membandingkan hasil dari berbagai metode komputasi. Situs ini juga menyediakan sumber data yang berguna bagi pendidik dan siswa mereka. Situs tersedia di: <http://srdata.nist.gov/cccbdb/>.

Protein Data Bank

Protein Data Bank (PDB) adalah repositori informasi struktural tentang molekul biologis besar seperti protein dan asam nukleat. Struktur sebagian besar telah diselesaikan menggunakan teknik difraksi sinar-X kristal tunggal, resonansi magnetik nuklir (NMR), dan mikroskopi elektron kriogenik (cryo-EM). Pemahaman rinci tentang struktur 3-D biomolekul ini dapat mengarah pada pemahaman fungsinya dalam organisme hidup. Koordinat atom dari struktur tersebut (dalam format file .pdb) juga dapat diunduh untuk digunakan dalam program kimia komputasi. Situs web Protein Data Bank tersedia di: <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>.

Molecular Libraries

Reciprocal Net (<http://www.reciprocalnet.org/>) didanai oleh U.S. National Science Foundation (NSF) sebagai bagian dari proyek National Science Digital Library (NSDL). Reciprocal Net memelihara basis data terdistribusi berisi informasi kristalografi yang berfokus pada molekul yang lebih kecil dan diminati secara umum. Data struktural dapat dilihat dalam berbagai format, dan file data dapat diunduh serta diimpor ke program seperti WebMO sehingga perhitungan dapat dilakukan.

Perpustakaan Mathmol memiliki struktur 3-D untuk molekul yang sering disajikan dalam buku teks pengantar biologi dan kimia. Struktur ini dapat diunduh (format file .pdb) dan diimpor ke WebMO. Perpustakaan dapat diakses di: <http://www.nyu.edu/pages/mathmol/library/>.

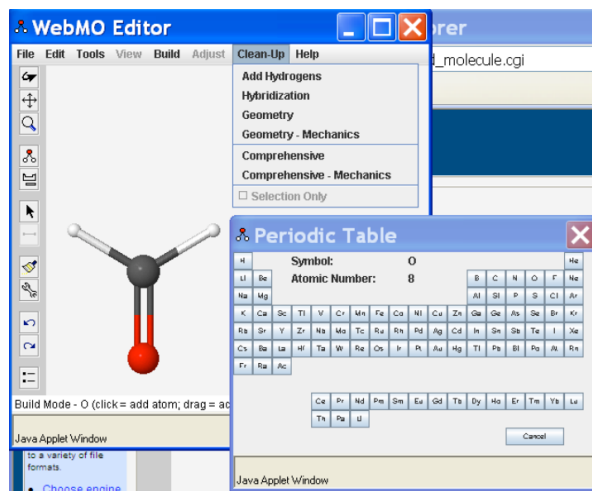
Situs lain yang memiliki file struktur yang dapat diunduh adalah 3DChem.com. Struktur anorganik, organik, obat terapeutik, dan biomolekul dapat diunduh (format file .mol) dan diimpor. Situs tersedia di: <http://www.3dchem.com/>.

Computational Chemistry for Chemistry Educators (CCCE) adalah sumber daya pendamping berbasis web untuk lokakarya kimia komputasi yang ditawarkan melalui National Computational Science Institute (NCSI) dari Shodor Education Foundation. Pendanaan untuk NCSI disediakan (sebagian) oleh Burroughs Wellcome Fund dan NSF. CCCE dirancang untuk memberi pendidik informasi yang memadai sehingga mereka dapat mulai menggunakan alat pemodelan molekul dalam kelas kimia untuk meningkatkan pendidikan siswa mereka. Barangkali aspek paling berguna dari situs ini adalah kumpulan latihan laboratorium komputasi yang tersedia untuk berbagai paket perangkat lunak, termasuk WebMO. Situs dapat diakses di: <http://www.computationalscience.org/ccce/>.

WebMO

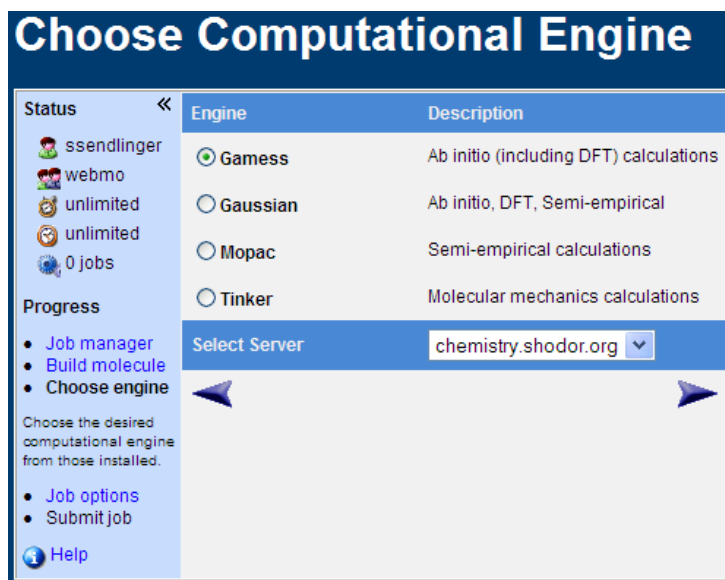
WebMO adalah unduhan gratis yang memungkinkan pengguna mengakses perangkat lunak kimia komputasi melalui peramban web berbasis Windows, Macintosh, Unix, atau Linux. WebMO Pro adalah produk komersial yang memungkinkan pengguna mengedit Z-matrix serta memvisualisasikan orbital molekul, densitas elektron, potensial elektrostatik, dan permukaan kerentanan elektrofilik atau nukleofilik. Cuplikan layar berikut dibuat menggunakan WebMO Pro.

WebMO dimuat ke server yang juga memiliki setidaknya satu paket perangkat lunak kimia komputasi. Perangkat lunak yang saat ini didukung mencakup Gaussian, GAMESS, MOPAC, Tinker, MolPro, NWChem, dan QChem. (Perhatikan bahwa GAMESS, MOPAC, Tinker, dan NWChem tersedia sebagai unduhan gratis). WebMO memungkinkan pengguna login melalui peramban web. Molekul dapat digambar dengan mudah menggunakan editor Java 3D atau dapat diimpor dalam berbagai format file umum (.pdb, .mol, .sdf, dan .xyz) maupun dalam format yang dihasilkan oleh salah satu paket kimia komputasi yang disebutkan sebelumnya. Editor memungkinkan rotasi, translasi, dan pembesaran molekul serta penampilan dan penyesuaian panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral. Fitur “clean-up” akan menambahkan atom hidrogen, menetapkan hibridisasi, serta memberikan panjang dan sudut ikatan teridealisasi. Mekanika molekuler tersedia di editor untuk membantu struktur yang lebih kompleks. Tampilan jendela editor dengan menu “Clean-Up”, Tabel Periodik (untuk pemilihan atom), dan molekul formaldehida ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) yang telah dibangun ditunjukkan di bawah ini:

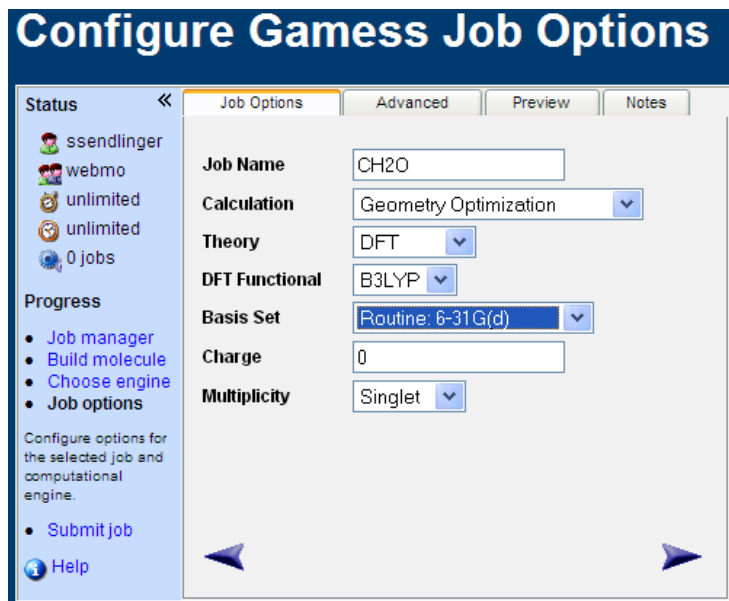


Tampilan editor WebMO Pro dengan menu Clean-Up, tabel periodik, dan molekul formaldehida.

Setelah molekul dikonstruksi, perangkat lunak komputasi dipilih cukup dengan mengklik tombol di sebelah namanya. Layar yang sama juga memungkinkan server dipilih apabila tersedia lebih dari satu server (lihat di bawah).



Tangkapan layar pilihan mesin komputasi WebMO.



Tangkapan layar konfigurasi opsi pekerjaan GAMESS pada WebMO.

Layar akhir memungkinkan pengguna memilih nama pekerjaan, menentukan jenis perhitungan yang akan dilakukan, serta memilih teori, fungsional DFT, dan basis set yang akan digunakan (jika DFT atau ab initio). Muatan spesies dan multiplisitas spin juga dapat dimasukkan (lihat di bawah). Jendela lanjutan dapat digunakan untuk menetapkan simetri molekul, memilih pelarut untuk studi fase larutan, dan memberikan kata kunci tambahan yang spesifik untuk perangkat lunak komputasi yang akan digunakan.

Pekerjaan kemudian dikirim dan akan dicantumkan dalam antrian WebMO Job Manager (ditampilkan di bawah), tempat statusnya (queued, running, complete, atau failed) ditampilkan. Hasil dari proses yang berhasil dilihat dengan mengklik nama berkas. Besaran yang dihitung ditampilkan dan tautan menuju keluaran mentah serta berkas lain disediakan. Dengan menggunakan Job Manager, pengguna dapat membuat folder untuk menyimpan hasil, memilih molekul untuk menjalankan perhitungan tambahan, dan menghapus berkas.

Number	Name	Description	Date	Status	Time	Actions
9023	CH2O	Geometry Optimization - Gamess	1/15/2007 20:57	Running	0.0 sec	✖ 📄
9008	CH2O	Molecular Energy - Gaussian	1/7/2007 20:02	Complete	10.4 sec	🔍
9007	CH2O	Vibrational Frequencies - Gaussian	1/7/2007 20:02	Complete	26.0 sec	🔍
9006	CO2	Molecular Energy - Gaussian	1/7/2007 20:02	Complete	10.5 sec	🔍
9005	CH4	Molecular Energy - Gaussian	1/7/2007 20:01	Complete	12.1 sec	🔍

Tangkapan layar WebMO Job Manager dan status pekerjaan komputasi.

WebMO sederhana dan intuitif untuk digunakan. Perangkat lunak ini dimuat ke satu server dan tersedia bagi siapa saja yang memiliki kredensial masuk dan komputer dengan akses web. Tugas administratif, seperti menyiapkan akun pengguna, juga dilakukan melalui layar yang dapat diakses web secara langsung. Daftar kelas bahkan dapat diimpor untuk membuat pengguna baru.

Versi gratis WebMO tersedia, dan dapat digunakan dengan mesin komputasi gratis (GAMESS, MOPAC, Tinker, dan NWChem). Satu-satunya biaya adalah biaya yang terkait dengan satu server.

Penggunaan WebMO membuat kimia komputasi lebih mudah bagi pemula karena kurva belajarnya landai. Instruktur dapat melakukan perhitungan dan mengakses hasilnya di lokasi mana pun yang memiliki komputer dengan akses web. Karena seluruh perangkat lunak ditempatkan pada satu mesin, biaya yang terkait dengan laboratorium komputer khusus yang memiliki banyak salinan perangkat lunak komputasi berlisensi menjadi lebih rendah. Waktu dan biaya pemeliharaan sistem sama-sama berkurang secara besar.

WebMO Demonstration Server memungkinkan pengguna menjalankan pekerjaan kecil untuk mempelajari cara kerja perangkat lunak. Server tersebut dapat diakses di: <http://www.webmo.net/demo/index.html>.

Gaussian Basis Set Order Form

Bab 4 menjelaskan pentingnya dan konstruksi basis set yang digunakan dalam perhitungan ab initio. Sebagian besar paket perangkat lunak kimia komputasi memiliki beberapa basis set berbeda yang disertakan untuk dipilih. Sejumlah besar basis set telah dilaporkan dalam literatur dan banyak yang telah dikumpulkan di satu lokasi oleh Molecular Science Computing Facility dari Environmental and Molecular Sciences Laboratory (EMSL), bagian dari Department of Energy's Pacific Northwest Laboratory. EMSL Gaussian Basis Set Order Form (lihat di bawah, tersedia di: <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>) memungkinkan sejumlah besar basis set untuk banyak unsur berbeda diunduh dalam format yang sesuai untuk berbagai paket perangkat lunak kimia komputasi, termasuk GAMESS, Gaussian, Molpro, dan NWChem.

EMSL Gaussian Basis Set Order Form

Last Update: Thu Sep 28 16:39:37 PDT 2006

NEW!
Basis Set Exchange

[Help](#) | [Support](#) | [Disclaimer](#) | [Sister Site](#)

Basis Sets:

Elements:

Code :

Output Options :

[Optimize General Contractions](#) [Show Supporting Basis Sets](#)

[ECPs](#) [Show Supported Elements](#)

Email:

Formulir pemesanan basis set Gaussian EMSL.

Setelah basis set, unsur yang diminati, dan jenis perangkat lunak dipilih, alamat e-mail pengguna diberikan (jika ditemukan kesalahan pada data) dan formulir dikirim. Data basis set muncul dalam jendela baru, seperti ditampilkan di bawah.

Data STO-3G dalam format Gaussian 94 untuk Hidrogen

Kolom angka di sebelah kiri merupakan nilai alfa (digunakan pada eksponen), dan kolom kedua berisi koefisien kontraksi (lihat Bab 4). Informasi tambahan tentang basis set, termasuk rujukan literatur asli, tersedia pada tautan "Descriptive Information". Representasi grafis data juga disediakan, seperti ditampilkan di bawah (STO-3G untuk Hidrogen):

```

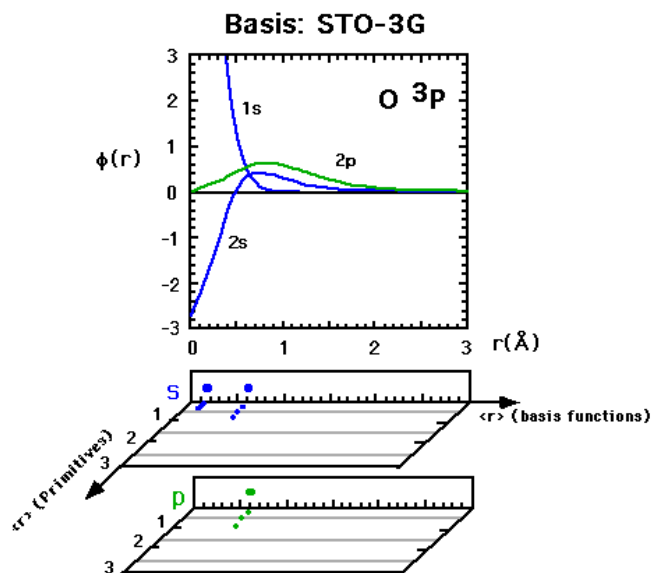
      EMSL Basis Set Library
      Generated Mon Jan 15 13:26:58 PST 2007

!
BASIS="STO-3G"
H 0
S 3 1.00
    3.42525091      0.154328970
    0.623913730      0.535328140
    0.168855400      0.444634540
****

• Descriptive Information about STO-3G
• Graphical Representation

```

Representasi grafis data STO-3G untuk hidrogen.



Contoh tampilan data/hasil basis set.

Basis set yang berbeda dapat diunduh dan dicoba jika basis set yang tersedia dalam program tertentu tidak memberikan hasil dengan akurasi yang memadai. Studi tentang ketergantungan suatu sifat molekul tertentu terhadap basis set juga dapat dilakukan.

Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database

Sebagai bagian dari U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology (NIST, dahulu National Bureau of Standards) memiliki misi untuk mendorong inovasi dan daya saing melalui kemajuan ilmu pengukuran, standar, dan teknologi. Sebagai bagian dari penyediaan standar, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB), tersedia di: <http://srdata.nist.gov/cccbdb/>, merupakan kumpulan sifat termokimia eksperimental dan terhitung untuk sekumpulan molekul terpilih.

Dua tujuan utama CCCBDB adalah menyediakan data patokan untuk: (1) membantu evaluasi metode komputasi, dan (2) memungkinkan perbandingan antara sifat termokimia yang dihitung menggunakan metode komputasi berbeda. Nilai termokimia mencakup entalpi pembentukan ($\Delta_f H$) dan entropi (S) yang dibahas dalam Bab 15. Nilai lain yang disediakan adalah nilai yang diperlukan untuk menghitung besaran termokimia: geometri, frekuensi vibrasi, penghalang rotasi internal, dan tingkat energi elektronik. Sejumlah besar sifat lain juga dilaporkan dengan nilai eksperimental dan nilai terhitung. Beberapa sifat tersebut meliputi: muatan atom, entalpi atomisasi, panjang ikatan, momen dipol, geometri, celah HOMO-LUMO, energi ionisasi, dan energi titik nol. Saat ini, hasil dari lebih dari 100.000 perhitungan disediakan untuk molekul yang mengandung 6 atau lebih sedikit atom berat (yaitu non-H) dan 20 atau lebih sedikit atom total. Hasil tambahan ditambahkan ke situs tersebut saat tersedia.

Pengguna dapat menelusuri berdasarkan sifat, molekul, atau metode perhitungan dan basis set [misalnya B3LYP/6-31G(d)]. Contoh jendela penelusuran molekul untuk data eksperimental ditampilkan di bawah. Perhatikan bahwa penelusuran data metana (CH_4) akan segera dikirim.



II.A.1. (XV.A.)

Experimental Data

Please enter the chemical formula

CH4

Rules for chemical formula

- Enter a sequence of element symbols followed by numbers to specify the amounts of desired elements (e.g., C6H6).
- Elements may be in any order.
- If only one of a given atom is desired, you may omit the number after the element symbol.
- Parentheses may be used to group atoms.
- Multiple specifications for an atom will be added. This means that CH3 (CH2) 4CH3 will be treated the same as C6H14.
- To specify one or more of a given atom, use a question mark (?) after the element symbol.
- To specify any number (including zero) of given element, use an asterisk (*) after the element symbol.
- A comma delimited list of several species may be entered.

Species in the CCCDB

- No atoms with atomic number greater than 18 (Argon).
- Six or fewer heavy atoms and twenty or fewer total atoms. *Exception:* Release version 8 and higher have a few substituted benzenes with more than six heavy atoms.

Contoh hasil penelusuran data metana pada basis data NIST CCCDB.

Penelusuran metana di atas mengembalikan tabel nilai yang panjang dan interaktif; sebagian dari tabel tersebut ditampilkan di bawah:

Listing of experimental data for CH₄ (Methane)

Other names

Biogas; Fire damp; Marsh gas; Methane; Methyl hydride; R 50; UN 1971; UN 1972;

Enthalpy of formation (Hfg), Entropy, Integrated heat capacity (0 K to 298.15 K) (HH), Heat Capacity (Cp)

Property	Value	Uncertainty	units	Reference	Comment
Hfg(298.15K) $\Delta_f H^\circ$	-74.60	0.30	kJ mol ⁻¹	Gurvich	
Hfg(0K) $\Delta_f H^\circ$	-66.63	0.30	kJ mol ⁻¹	Gurvich	
Entropy (298.15K) S°	186.37		J K ⁻¹ mol ⁻¹	Gurvich	
Integrated Heat Capacity (0 to 298.15K) $H^\circ - H^\circ(T)$	10.02		kJ mol ⁻¹	Gurvich	
Heat Capacity (298.15K) C_p°	35.69		J K ⁻¹ mol ⁻¹	Gurvich	

Information can also be found for this species in the [NIST Chemistry Webbook](#)

Vibrational levels (cm⁻¹) ↕↔

Mode Number	Symmetry	Frequency (cm ⁻¹)	Frequency Reference	Intensity (km mol ⁻¹)	Int. unc.	Intensity Reference	Comment
1	A ₁	2917	Shim				
2	E	1534	Shim				
3	T ₂	3019	1982vibint		69.7 2.1	1982vibint	
4	T ₂	1306	1982vibint		33.4 1.0	1982vibint	

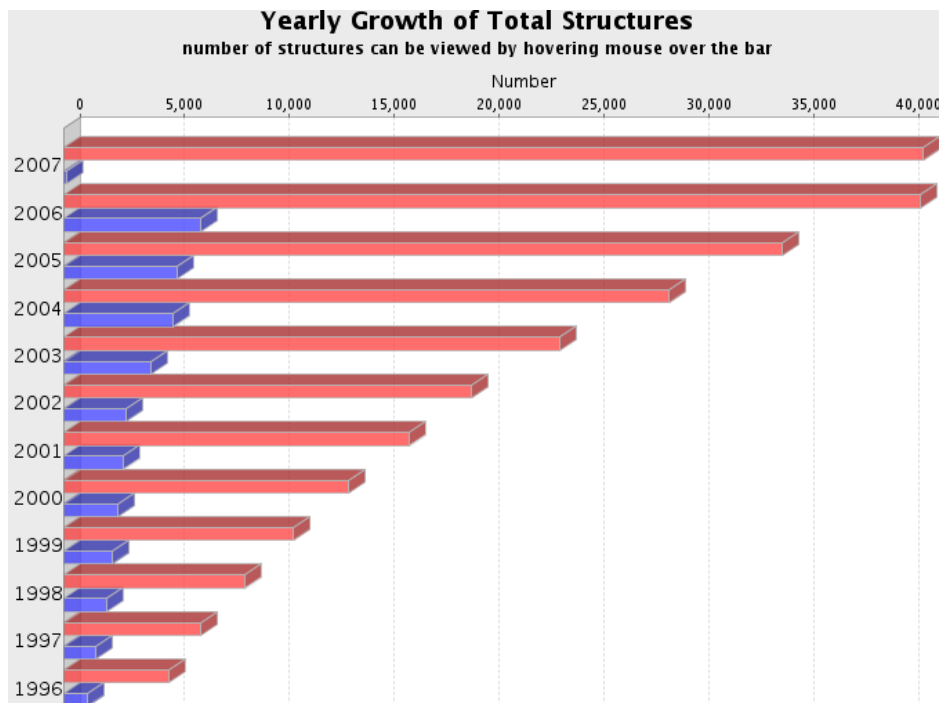
Sebagian tabel interaktif nilai untuk metana.

Situs ini juga berisi sejumlah fitur berguna lain, seperti informasi tentang berbagai satuan energi dan interkonversinya, fitur interaktif yang akan memberikan saran reaksi isodesmik (Bab 15) untuk molekul yang

ditentukan pengguna, glosarium interaktif istilah komputasi, serta entalpi, geometri, dan frekuensi vibrasi keadaan transisi (Bab 14).

Protein Data Bank

Protein Data Bank (PDB) berfungsi sebagai repositori dunia untuk informasi struktur biomolekul besar, terutama protein dan asam nukleat. PDB dimulai pada tahun 1971 dengan tujuh struktur. Seiring peningkatan daya komputer dan pengumpulan data, pertumbuhan PDB berlangsung cepat dalam beberapa tahun terakhir (lihat di bawah – total struktur berwarna merah muda, kontribusi tahunan berwarna biru). Saat ini terdapat lebih dari 41.000 struktur dalam PDB. Para peneliti yang menentukan struktur-struktur ini membagikan data mereka untuk memungkinkan kemajuan dalam penelitian biologi dan kedokteran.



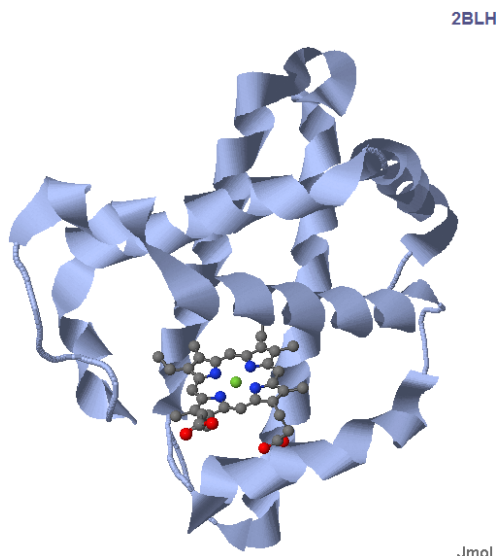
Pertumbuhan jumlah struktur dalam Protein Data Bank.

Salah satu langkah penting dalam memahami fungsi biologis suatu molekul besar adalah menentukan struktur 3D-nya. Saat ini, penentuan urutan asam amino suatu protein sudah menjadi proses otomatis. Para ilmuwan berusaha menciptakan metode yang andal untuk memprediksi struktur 3D protein yang benar dari urutan asam amino. Dengan semakin banyak data struktur yang tersedia, para ilmuwan ini dapat semakin menyempurnakan model mereka dan diharapkan akan menemukan metode prediksi struktur protein yang andal dalam waktu dekat.

Selain informasi struktur, PDB juga menyediakan rincian urutan asam amino, kondisi kristalisasi, gambar 3D dalam berbagai format, dan banyak tautan ke sumber lain, termasuk sitasi literatur asli tempat struktur tersebut dilaporkan. Situs ini tersedia di: <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>. Halaman utamanya ditampilkan di bawah:

Halaman utama Protein Data Bank.

Penelusuran kata kunci “myoglobin” (protein penyimpan O₂ pada mamalia) memberikan daftar 240 struktur, yang pertama kebetulan berasal dari paus sperma. Semua struktur PDB memiliki kode identifikasi alfanumerik empat karakter, dan struktur ini adalah “2LBH”. Tampilan struktur menggunakan opsi tampilan Jmol ditunjukkan di bawah:



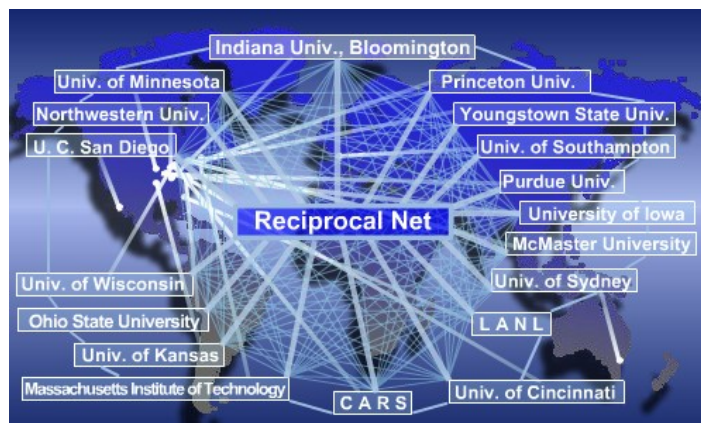
Visualisasi struktur myoglobin 2LBH menggunakan Jmol.

Area “heme” pada protein ditampilkan dalam format bola-dan-tongkat, sedangkan tulang punggung protein ditunjukkan oleh pita abu-abu. Atom besi berwarna hijau dan empat atom nitrogen heme berwarna biru. Berkas struktur dapat diunduh dalam format berkas .pdb, diimpor ke WebMO, dan perhitungan dapat dilakukan. Tautan interaktif yang disediakan untuk “2LBH” memberikan urutan asam amino, rincian biologis dan struktural lebih lanjut, hubungan dengan jenis protein lain, dan sebagainya.

Molecular Libraries

Protein Data Bank menyediakan rincian struktur untuk biomolekul besar. Terdapat repositori informasi struktur lain untuk molekul yang lebih kecil; beberapa di antaranya dibahas di sini.

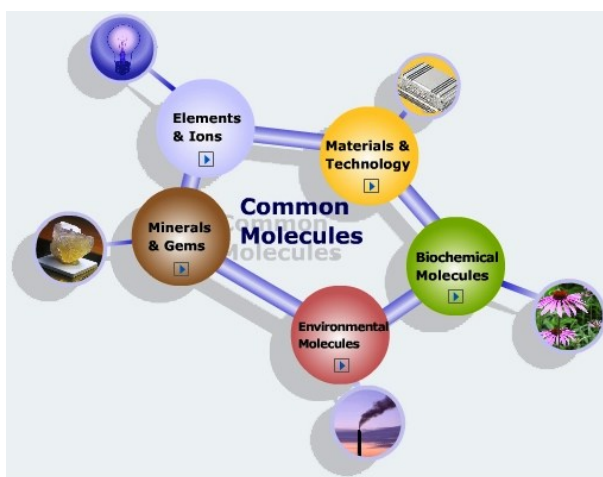
Reciprocal Net (<http://www.reciprocalnet.org/>) menerima pendanaan dari National Science Foundation (NSF) sebagai bagian dari proyek National Science Digital Library (NSDL). Reciprocal Net dipimpin oleh Indiana University Molecular Structure Center, dengan situs mitra di seluruh dunia, seperti ditampilkan di bawah:



Situs-situs mitra Reciprocal Net.

Situs ini berfokus pada struktur yang memiliki minat dan kegunaan lebih umum. Data struktur, yang diperoleh melalui analisis kristalografi sinar-X di situs-situs yang tercantum di atas, dikonversi ke format standar. Sejumlah format ini memungkinkan eksplorasi struktur secara interaktif secara daring. Format lain memungkinkan pembuatan gambar cetak berkualitas tinggi. Salah satu tujuan situs ini adalah menyediakan struktur yang dapat digunakan dalam penyusunan modul pendidikan, sehingga masyarakat umum dapat memiliki kontak yang lebih dekat dengan penelitian kimia mutakhir.

Bagian yang berguna dari situs ini dikenal sebagai “Common Molecules Collection”, ditampilkan di bawah:

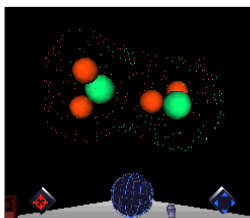


Common Molecules Collection pada Reciprocal Net.

Mengeklik salah satu kategori mengarah pada daftar interaktif kelas senyawa; masing-masing kelas berisi daftar senyawa alfabetis yang interaktif. Mengeklik nama senyawa mengarah ke halaman berisi informasi tentang molekul dalam istilah awam, dan applet Java yang memungkinkan molekul dilihat secara interaktif. Tautan menuju applet yang lebih canggih tersedia untuk gambar berkualitas lebih tinggi, jika diperlukan. Data struktur juga dapat diunduh (format berkas .pdb), diimpor ke WebMO, dan perhitungan kemudian dapat dilakukan.

Halaman utama MathMol (Mathematics and Molecules) menyatakan bahwa situs tersebut “dirancang untuk berfungsi sebagai titik awal pengantar bagi mereka yang tertarik pada bidang pemodelan molekuler”. Tautan menuju pustaka struktur molekul 3-D (<http://www.nyu.edu/pages/mathmol/library/>) menyediakan gerbang menuju lima area (lihat di bawah): Water and Ice, Carbons, Hydrocarbons, Molecules of Life, dan Drugs.

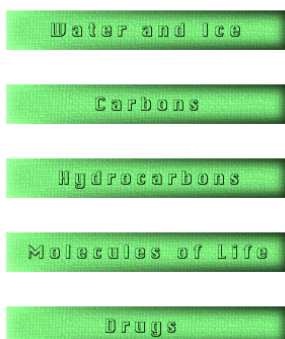
Library of 3-D Molecular Structures



If you are using CosmoPlayer click on the above image of a water dimer

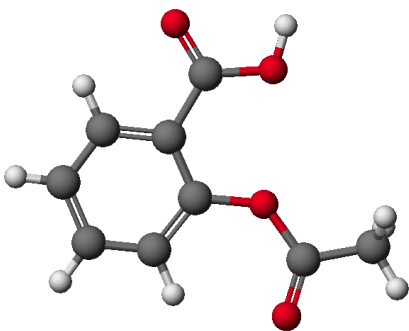
[[About the Database](#)]

To enter the library, click on the appropriate buttons below.



Contoh halaman pustaka struktur molekul MathMol.

Water and Ice memiliki beberapa struktur mulai dari satu molekul air hingga “kotak” air yang mengandung sekitar 34 molekul air. Bagian Carbons memiliki tiga bentuk unsur karbon: intan, grafit, dan fullerene C60. Bagian Hydrocarbons memuat metana hingga oktana bersama beberapa molekul umum lain seperti benzena, sikloheksana, dan sebagainya. Bagian Molecules of Life mencakup asam amino, nukleotida, lipid, gula, dan molekul yang terlibat dalam fotosintesis. Bagian Drugs memiliki struktur sejumlah obat umum, seperti aspirin, ditampilkan di sini:



Contoh struktur aspirin pada pustaka molekul.

Semua struktur dapat diunduh dalam format berkas .pdb dan diimpor ke program kimia komputasi, seperti WebMO.

Ribuan struktur tersedia di 3DChem.com, sebuah situs komersial. Sejumlah besar struktur anorganik, 50 obat resep teratas, dan daftar alfabetis struktur yang terutama organik tersedia (lihat: <http://3dchem.com/>).

Chemistry, Structures & 3D Molecules @ 3Dchem.com

Links : [Molecules of the Month](#), [A to Z Index of Structures](#), [Top 50 Prescription Medicines](#), [Gallery](#), [Library of Inorganic Structures \(over 1600 structures\)](#), [Interactive 3D Periodic Table](#), [3D Stereo Glasses](#), [Desktop Wallpaper](#), [Medical Advice](#) and [Search 3Dchem.com](#)

[Home >](#)

Showing the world of chemistry and nano science in beautiful interactive imagery.

This web site highlights areas of the chemical world and illustrates the structures behind the words. It also provides background information about the science of the chemicals.

See the structures of small molecules, medical drugs, biological super-structures - enzymes, proteins, DNA, & virus - and the material world nano structures, all with colourful illustrations and interactive 3D.

click on the picture above to interact with the 3D model of Sunscreening Agents

This web site uses [Jmol](#) Java technology to display the interactive 3D models, please visit <http://www.java.com> if you need to get Java - most MS Windows, Mac OS and Linux/UNIX systems have this already installed.

The web site is maintained by [Dr Karl Harrison](#) from the [Department of Chemistry](#) at the [University of Oxford](#), and has been updated regularly since Jan 1996.

January 2007 Update.

Contoh tampilan struktur molekul pada 3DChem.com.

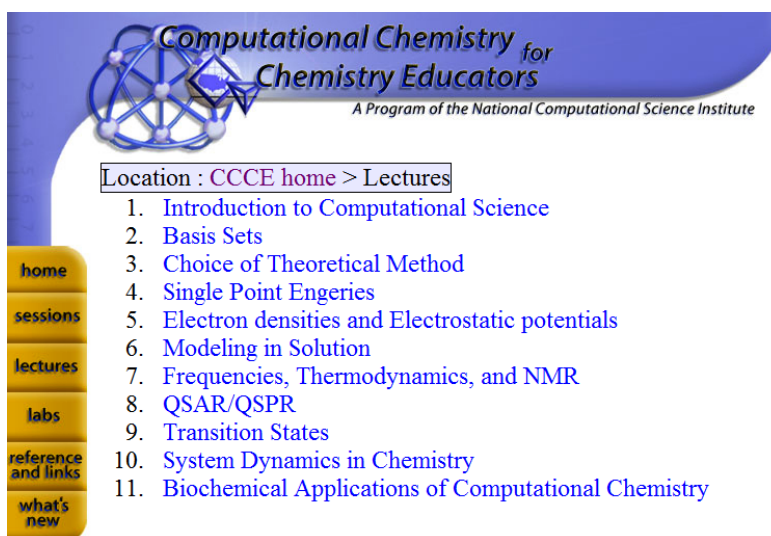
Mengeklik sebuah molekul membuka jendela baru yang berisi informasi tentang kegunaan molekul tersebut beserta gambar statis strukturnya. Klik kedua pada gambar struktur membuka tampilan interaktif molekul menggunakan penampil Jmol. Mengklik lagi pada molekul yang ditampilkan dalam format Jmol

dengan tombol kanan tetikus membuka menu yang mencakup format berkas .mol. Memilih format berkas ini membuka tampilan baru molekul. Akhirnya, klik kanan pada tampilan molekul ini memungkinkan seseorang menyimpan berkas dalam format standar MDL .Mol. Banyak paket perangkat lunak kimia komputasi dapat membuka berkas MDL .mol, dan berkas-berkas ini dapat diimpor ke WebMO. Jika Anda tidak keberatan dengan beberapa iklan dan harus mengeklik empat kali untuk menyimpan berkas, situs ini berguna.

Computational Chemistry for Chemistry Educators

Pada tahun 2001, Shodor Education Foundation, dengan dukungan finansial yang sebagian diberikan oleh Burroughs Wellcome Fund dan National Science Foundation, memulai National Computational Science Institute (NCSI). Beberapa tahun pertama NCSI terutama berfokus pada lokakarya sains komputasi interdisipliner. Computational Chemistry for Chemistry Educators (CCCE) merupakan rangkaian lokakarya khusus-disiplin pertama di bawah payung NCSI. Situs web CCCE, yang masih dalam pengembangan, dirancang sebagai sumber pendamping berbasis web untuk lokakarya tatap muka CCCE. Tujuan CCCE adalah memberikan kompetensi dan kepercayaan diri kepada pendidik untuk mulai menggunakan kimia komputasi sebagai alat pendidikan bersama siswa mereka.

Situs ini menawarkan sebelas set catatan kuliah tentang topik-topik yang tercantum di bawah. Banyak dari topik ini juga dibahas dalam manual ini.




Computational Chemistry for Chemistry Educators
A Program of the National Computational Science Institute

Location : [CCCE home](#) > Lectures

1. [Introduction to Computational Science](#)
2. [Basis Sets](#)
3. [Choice of Theoretical Method](#)
4. [Single Point Energies](#)
5. [Electron densities and Electrostatic potentials](#)
6. [Modeling in Solution](#)
7. [Frequencies, Thermodynamics, and NMR](#)
8. [QSAR/QSPR](#)
9. [Transition States](#)
10. [System Dynamics in Chemistry](#)
11. [Biochemical Applications of Computational Chemistry](#)

Daftar catatan kuliah pada situs CCCE.

Setiap tautan yang ditampilkan di atas membuka berkas .pdf yang berisi catatan kuliah yang digunakan dalam lokakarya musim panas. Kesebelas kuliah memiliki latihan laboratorium terkait yang berfungsi untuk mendemonstrasikan materi yang dibahas dalam kuliah. Latihan-latihan tersebut tercantum di bawah:


Computational Chemistry for Chemistry Educators
A Program of the National Computational Science Institute

Location: [CCCE Home](#) > [Labs](#)

Name of the Session	CAChe	Spartan	Chem3D	Hyperchem	PC Model	GaussView/ Gaussian
1. Introduction To Computational Chemistry	Link	Link	Link	Link	Link	Link
3. Choice of Theoretical Method	Link	Link	Link	Link	Link	Link
4. Single Point Energies	Link	Link	Link	Link	Link	Link
5. Electron Densities and Electrostatic Potentials	Link	Link	Link	Link	Link	Link
6. Modeling in Solution	Link		Link	Link	Link	Link
7. Computing Spectroscopic and Thermochemical Properties	Link	Link	Link	Link	Link	Link
8. QSAR / QSPR	Link	Link	Link			
9. Transition States	Link	Link	Link	Link	Link	Link
11. Biochemical Applications of Computational Chemistry	Link					

2. Basis Sets	Spreadsheet Directions					
10. Computational Study of System Dynamics	Spreadsheet	STELLA	Berkeley-Madonna	VenSim PLE	MathCad	

Daftar latihan laboratorium dan perangkat lunak terkait pada situs CCCE.

Setiap kolom yang ditampilkan di atas berisi tautan ke instruksi yang sesuai untuk paket perangkat lunak tertentu. Beberapa latihan laboratorium telah diterjemahkan untuk digunakan dengan WebMO dan disertakan dalam manual ini.

BAB 22 MENGINTEGRASIKAN KIMIA KOMPUTASI KE DALAM AKTIVITAS YANG SUDAH ADA

22.1 Catatan Kunci

22.1.1 Memulai

Memulai dengan alat atau teknologi baru merupakan tantangan, apa pun bentuknya. Dalam memulai kimia komputasi, pendidik dianjurkan untuk memulai dengan proyek, laboratorium, atau aktivitas kecil, dengan tujuan memperoleh pengalaman yang berhasil dan menyenangkan. Banyak sumber daya tersedia dalam bentuk laboratorium dan aktivitas kelas lain, termasuk banyak yang terdapat pada halaman web server North Carolina High School Computational Chemistry (<http://chemistry.ncssm.edu>). Pendidik juga dianjurkan untuk tidak memandang kimia komputasi sebagai sesuatu yang dikerjakan sebagai tambahan terhadap hal-hal yang sudah diharapkan dalam sebagian besar kelas kimia. Sebaliknya, pendidik dianjurkan untuk memikirkan penggunaan kimia komputasi sebagai pengganti strategi pengajaran yang lebih tradisional. Pendidik juga perlu memanfaatkan keterampilan komputer yang dimiliki banyak siswa, dengan membiarkan siswa mempelajari cara menggunakan antarmuka, lalu mengajari siswa lain dan/atau guru. Meskipun sebagian besar pendidik ingin menggunakan kimia komputasi untuk memperkenalkan dan/atau memperkuat konsep kimia dasar, beberapa guru mungkin ingin membantu siswa mempelajari konsep dasar tentang bagaimana perhitungan dilakukan.

22.1.2 Perencanaan dan Persiapan

Akun pada server kimia komputasi North Carolina dan/atau server kimia komputasi nasional tersedia secara gratis bagi siswa maupun guru pada tingkat pra-perguruan tinggi. Instruksi dan sumber daya tersedia di situs North Carolina (<http://chemistry.ncssm.edu>) bagi guru untuk meminta akun. Peneliti siswa diwajibkan mengajukan proposal formal untuk proyek yang memerlukan sumber daya komputasi lebih besar daripada yang biasanya dialokasikan kepada siswa. Di situs North Carolina juga terdapat laboratorium yang dapat diunduh oleh guru dan siswa untuk berbagai tujuan.

22.1.3 Mengelola Laboratorium

Mengelola laboratorium komputasi pada tingkat yang besar tidak berbeda dari mengelola laboratorium yang lebih “tradisional”. Pendidik perlu memahami tujuan laboratorium, sasaran pedagogis yang mungkin ada, dan apa yang perlu diketahui siswa sebelumnya. Seperti laboratorium tradisional, pendidik perlu memiliki kepekaan terhadap waktu. Dalam laboratorium komputasi, perhitungan dapat dikirim ke server sebagai aktivitas “pra-lab” atau, jika perhitungannya cukup kecil dan/atau ukuran kelas kecil, dapat dikirim selama periode laboratorium. Tidak seperti laboratorium tradisional, mungkin saja siswa lebih akrab dan mandiri dengan “peralatan” - dalam hal ini komputer - daripada pendidik, dan siswa sering dapat menemukan cara melakukan hal-hal yang belum dipelajari guru. Bergantung pada tujuan laboratorium, siswa mungkin menghabiskan lebih banyak waktu untuk menganalisis hasil dan data dalam laboratorium komputasi daripada dalam laboratorium yang lebih tradisional, di mana penekanan yang lebih kuat biasanya ditempatkan pada menyiapkan dan menjalankan peralatan, menyiapkan larutan dan sampel, serta menggunakan peralatan laboratorium untuk mengumpulkan data yang relevan. Pendekatan terhadap laboratorium komputasi dapat

berupa pendekatan kotak hitam, di mana siswa tidak tahu (dan tidak peduli) bagaimana perhitungan dilakukan, atau siswa dapat mempelajari sebagian metode dasar dan matematika yang mendasari perhitungan.

22.1.4 Aktivitas untuk Siswa Kimia Lanjutan

Siswa yang lebih maju dapat dan seharusnya diharapkan melakukan laboratorium komputasi yang lebih terbuka dan kurang terstruktur. Strategi yang baik, terutama untuk siswa lanjutan yang telah menguasai informasi yang masih dikerjakan siswa lain, adalah memberikan kepada siswa lanjutan sebuah artikel jurnal, seperti yang dapat ditemukan dalam *Journal of Chemical Education*. Siswa lanjutan dapat mencoba memahami bagaimana peneliti menerapkan komputasi untuk memperoleh hasilnya, dan mungkin mencoba mereplikasi upaya tersebut. Siswa lanjutan juga dapat diminta terlibat dalam proyek penelitian mandiri. Proyek ini dapat berdurasi pendek atau panjang. Dalam situasi ini, siswa lanjutan biasanya harus mengembangkan pemahaman tentang konsep seperti kimia model, dan mampu menerapkannya pada pertanyaan penelitian kimia yang menarik. Pendidik perlu mengetahui sumber daya komputasi apa yang mungkin diperlukan bagi siswa yang ingin melakukan proyek penelitian mandiri, dan dapat memperoleh bantuan serta saran dari tim dukungan kimia komputasi di NCSSM.

22.1.5 Aktivitas untuk Siswa Tingkat Lebih Rendah dan/atau Lebih Muda

Siswa yang lebih muda dapat mengembangkan rasa yang sangat besar tentang kekuatan komputasi sambil melakukan tugas komputasi yang cukup rendah tingkatnya seperti membangun molekul, melakukan pengukuran panjang dan sudut ikatan, dan secara umum mengembangkan pemahaman tentang struktur molekul. Perhitungan seperti penentuan frekuensi vibrasi juga merupakan aktivitas yang sangat baik untuk dilakukan oleh siswa yang lebih muda. Mereka tidak hanya dapat melihat molekul bergetar, tetapi getaran ini juga dapat dihubungkan dengan pengalaman yang mungkin sudah dimiliki siswa, seperti melihat spektrum IR dalam acara seperti CSI. Siswa yang lebih muda juga senang membangun molekul sebagai “seni”, dan dapat sangat kreatif dalam hal ini.

22.1.6 Menilai Pekerjaan Siswa

Menilai laboratorium komputasi tidak berbeda secara berarti dari menilai laboratorium yang lebih tradisional. Laboratorium komputasi rata-rata memerlukan lebih banyak analisis data, tetapi memperoleh data tersebut juga rata-rata lebih mudah daripada pada laboratorium kimia basah. Penggunaan rubrik penilaian sangat membantu, baik bagi siswa maupun pendidik.

Siswa memiliki gagasan yang jelas tentang bagaimana ia akan dinilai, dan rubrik memberikan konsistensi serta penyederhanaan proses penilaian bagi pendidik. Salah satu strategi asesmen favorit kami adalah meminta siswa menulis abstrak bergaya jurnal untuk setiap laboratorium, dan artikel jurnal pendek untuk beberapa laboratorium yang lebih besar atau proyek mandiri. Siswa dan guru juga dapat membandingkan hasil komputasi mereka dengan data eksperimental dan data komputasi yang telah dipatok pada *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database* (<http://cccbdb.nist.gov/>).

22.1.7 Mata Kuliah Formal dalam Kimia Komputasi

Untuk sekolah yang memiliki fleksibilitas menambahkan mata pelajaran, pendidik dapat mempertimbangkan untuk menawarkan satu atau lebih mata kuliah formal dalam kimia komputasi, seperti yang dilakukan di North Carolina School of Science and Mathematics (NCSSM). Di NCSSM, kami menawarkan mata kuliah pilihan kimia komputasi 30 jam, seri seminar 15 jam dalam kimia medisinal, dan rangkaian mata kuliah sepanjang tahun berjudul “Research in Computational Science”, yang mencakup opsi kimia. Pendidik dianjurkan untuk menghubungi fakultas kimia di NCSSM jika tertarik memulai suatu mata kuliah. Materi kuliah yang dikembangkan di NCSSM tersedia bagi pendidik yang ingin memulai satu atau lebih mata kuliah.

22.2 Memulai

Bagi sebagian besar pendidik, mungkin benar untuk mengatakan bahwa kita mengajar dengan cara kita dahulu diajar. Karena itu, sebagian besar pendidik kelas (setidaknya mereka yang berusia di atas 30 tahun) tidak menggunakan teknologi, teknik, dan alat komputasi sebagai bagian dari program pendidikan mereka sendiri. Fakta bahwa Anda, pendidik, sedang membaca kata-kata ini menunjukkan bahwa Anda telah menggunakan alat komputasi atau tertarik untuk melakukannya. Bagian ini, dan sesungguhnya seluruh buku ini, ditulis dengan pendidik seperti ini dalam pikiran.

Ada beberapa pernyataan yang kami yakini benar, dan disajikan di sini untuk pertimbangan Anda:

1. Penggunaan komputasi bukanlah sesuatu yang Anda lakukan sebagai tambahan terhadap apa yang sudah Anda lakukan. Kami memandang komputasi sebagai cara lain untuk mengajarkan apa yang sudah Anda ajarkan. Banyak pendidik sudah kewalahan dengan apa yang sedang mereka lakukan, dan ragu mencoba sesuatu yang baru.
2. Strategi yang berhasil, terutama jika Anda ragu menggunakan komputasi, adalah memulai dari yang kecil. Bagian berikut memberikan gagasan dan kiat tentang perencanaan dan persiapan. Integrasi pertama atau kedua yang berhasil akan mengarah pada aktivitas dan proyek yang lebih besar dan lebih ambisius.
3. Seperti yang telah kita bahas dalam bab-bab sebelumnya, metode komputasi kini menjadi bagian dari arus utama penelitian ilmiah modern, dan karena itu sama pentingnya bagi ilmuwan masa depan seperti sains laboratorium “tradisional”. Kami percaya bahwa siswa harus belajar melakukan sains dasar (termasuk kimia) dengan menggunakan komputasi. Kami juga percaya bahwa siswa harus belajar tentang kimia komputasi, artinya memahami apa yang dapat dan tidak dapat dilakukannya, bagaimana kimia komputasi digunakan dalam lingkungan penelitian, dan bagaimana ia dapat diterapkan untuk memahami masalah kimia yang menarik.
4. Meskipun banyak pendidik, terutama yang lebih tua, mungkin tidak nyaman dengan teknologi, siswa tidak demikian. Jika pendidik bersedia menyerahkan sebagian kendali kepada siswa dengan meminta bantuan mereka dalam mengelola teknologi, pengalaman tersebut akan jauh lebih menyenangkan bagi semua pihak. Peran instruktur dalam skenario ini adalah membantu siswa memahami kimia. Banyak pendidik tidak akan mengintegrasikan teknologi sampai mereka dapat menjawab setiap pertanyaan tentang setiap tombol atau fitur dalam perangkat lunak. Rata-rata, siswa akan menemukan cara menggunakan perangkat lunak jauh lebih cepat daripada pendidik. Ketersediaan untuk memanfaatkan kenyataan itu menguntungkan guru dan siswa.

Ada dua cara untuk memikirkan integrasi kimia komputasi ke dalam kelas Anda. Dengan sedikit sindiran ramah kepada kolega matematika kami, hal ini dapat disebut “Hukum Asosiatif Pendidikan Kimia Komputasi”:

1. Computational (chemistry education): ini merujuk pada penggunaan komputasi sebagai cara untuk mengajarkan konsep-konsep kimia yang terdapat dalam mata pelajaran kimia tradisional. Komputasi menjadi lingkungan pengajaran tempat siswa dapat mempelajari konsep tradisional seperti kimia asam/basa, kinetika reaksi, termodinamika dan termokimia, serta topik lain yang ditemukan dalam sebagian besar kurikulum standar. Dengan metode ini, komputer sering diperlakukan sebagai kotak hitam: siswa kemungkinan tidak memahami cara kerja internal metode komputasi, matematika yang mendasari, atau proses yang terlibat. Mereka tertarik pada jawaban apa yang diberikan komputer dan bagaimana jawaban tersebut memberi mereka wawasan tentang sistem kimia yang diminati.
2. (Computational chemistry) education: ini merujuk pada pembelajaran yang dilakukan siswa tentang kimia komputasi. Siswa dididik tentang kimia komputasi. Dalam pendekatan ini, fokus lebih diarahkan pada matematika yang mendasari, metode komputasi, waktu proses, dan aspek lain dalam membuat perhitungan berjalan. Jawaban akhir mungkin memiliki konsekuensi atau mungkin juga tidak sama sekali. Siswa yang belajar tentang kimia komputasi lebih peduli untuk mencoba membuat perhitungan tertentu pada sistem kimia berjalan secara efisien.

Seperti semua alat ilmiah yang mungkin digunakan guru untuk pembelajaran siswa, guru perlu membuat keputusan pedagogis tentang apa yang ingin dicapai. Pada bagian berikutnya dalam bab ini, kami akan menyajikan informasi latar belakang tentang mata kuliah formal kami “Introduction to Computational Chemistry” dan “Research in Computational Chemistry”. Pada mata kuliah pertama, penekanannya lebih pada bagaimana melakukan kimia komputasi, dengan penekanan yang lebih kecil pada pemecahan masalah menarik. Pada mata kuliah kedua, penekanannya bergeser ke penerapan apa yang dipelajari dalam mata kuliah pertama pada sistem kimia yang menantang dan menarik.

22.3 Perencanaan dan Persiapan

Seperti dalam banyak hal, keberhasilan melahirkan keberhasilan. Karena itu, pendidik dianjurkan untuk memulai dari kecil dengan melakukan proyek kecil, baik sebagai demonstrasi maupun di laboratorium komputer. Instruksi yang tercantum di bawah mengasumsikan bahwa Anda akan menggunakan salah satu dari dua server kimia komputasi berbasis web, yaitu North Carolina High School Computational Chemistry server (untuk guru dan siswa North Carolina, berlokasi di <http://chemistry.ncssm.edu>), atau server nasional (untuk guru dan siswa non-North Carolina, berlokasi di <http://cli.globalgridexchange.com/>).

1. Meminta akun guru: pendidik dapat menerima akun gratis (semua akun gratis) dengan mengirim e-mail kepada Bob Gotwals di gotwals@ncssm.edu. Pendidik diberi akun tanpa batas, artinya tidak ada batas pada ukuran pekerjaan yang dapat dijalankan dan tidak ada batas pada jumlah waktu CPU total. Permintaan akun biasanya dipenuhi dalam 24 jam atau kurang.
2. Mengunduh dan mengeksplorasi salah satu laboratorium daring: sejumlah aktivitas laboratorium daring tersedia di situs web utama (<http://chemistry.ncssm.edu>). Laboratorium-laboratorium ini semuanya telah diuji dengan berbagai siswa, dan sebagian besar membahas konsep yang terdapat dalam semua mata pelajaran kimia. Laboratorium tersebut mencakup berbagai topik. Beberapa topik merupakan topik yang ditemukan dalam sebagian besar, jika tidak semua, kelas tingkat honors/AP, termasuk struktur umum

molekul, konfigurasi struktur titik Lewis, dan sejenisnya. Yang lain dirancang untuk mengajarkan seluk-beluk kimia komputasi, dengan fokus membantu siswa memahami berbagai kimia model, basis set, keuntungan dan kerugian berbagai paket perangkat lunak, dan isu lain yang terkait dengan bagaimana dan mengapa kimia komputasi dilakukan.

3. Meminta akun siswa: akun siswa tersedia secara gratis. Untuk meminta akun siswa, unduh berkas `classroom.xls`, sebuah spreadsheet Excel, dari bagian Teacher pada situs utama <http://chemistry.ncssm.edu>. Pada spreadsheet ini, berikan daftar nama pengguna, semuanya dalam huruf kecil. Misalnya, Anda dapat mencantumkan siswa berdasarkan nama belakang-inisial depan, seperti millerb untuk Brad Miller. Sebagai alternatif, Anda dapat meminta nama pengguna yang memiliki inisial sekolah, diikuti angka, seperti jshs1, jshs2, dan seterusnya untuk Jordan Senior High School. Anda dapat memberikan kata sandi umum untuk akun-akun ini. Siswa dapat mengubah kata sandi mereka di bawah Utilities/Edit Profile dalam WebMO. Semua akun siswa menerima batas waktu 4 menit per pekerjaan (artinya pekerjaan apa pun yang berlangsung lebih dari 4 menit akan gagal), dan batas waktu CPU total 20 menit (artinya setelah 20 menit waktu CPU total digunakan oleh siswa, semua pekerjaan berikutnya akan gagal). Pemberian akun e-mail bersifat opsional dan umumnya tidak sepadan dengan waktu yang diperlukan untuk mengetikkannya ke dalam spreadsheet. Setelah Anda menyelesaikan spreadsheet, kirimkan kepada Bob Gotwals di gotwals@ncssm.edu. Akun umumnya diaktifkan dalam 24 jam, dan pemohon diberi tahu tentang aktivasi tersebut.
4. Mengirim permintaan untuk aktivitas laboratorium tertentu: jika Anda tidak dapat menemukan laboratorium yang secara khusus membahas konsep yang ingin Anda ajarkan, Anda dapat mengirim permintaan laboratorium kepada Bob Gotwals di gotwals@ncssm.edu.

22.4 Mengelola Laboratorium

Mengelola laboratorium komputasi tidak berbeda secara berarti dari mengelola laboratorium kimia “basah” yang lebih tradisional. Laboratorium komputasi memiliki keuntungan karena tidak memerlukan persiapan larutan atau pengumpulan dan penyiapan peralatan, tetapi juga memerlukan pemahaman tentang waktu dan manajemen sumber daya. Seperti laboratorium tradisional, terdapat kurva belajar bagi siswa maupun guru. Beberapa pertimbangan untuk mengelola laboratorium adalah sebagai berikut:

1. Apa tujuan Anda untuk laboratorium tersebut? Tujuan Anda untuk laboratorium dapat berlapis, tetapi Anda tidak akan melakukan laboratorium komputasi tanpa pedagogi penuntun, sama seperti Anda tidak akan melakukan laboratorium tradisional tanpa itu. Contoh tujuan dapat mencakup:
 - (a) memperkenalkan siswa pada penggunaan komputasi dalam kimia
 - (b) memperkenalkan beberapa konsep kimia dasar, seperti ikatan atau struktur molekul
 - (c) memperkuat konsep yang disajikan dalam kuliah
2. Apakah laboratorium Anda kualitatif atau kuantitatif? Secara definisi, semua laboratorium komputasi bersifat kuantitatif, karena server menghasilkan sejumlah besar data numerik yang kemudian disajikan melalui antarmuka WebMO kepada siswa. Namun, jika tujuan Anda adalah agar siswa mendapatkan “rasa” terhadap komputasi, dan data akurat tidak diperlukan, Anda dapat menjalankan perhitungan dengan kimia model yang kurang akurat. Hasil siswa kemudian lebih berguna secara kualitatif, dan kurang akurat secara kuantitatif. Hal ini sangat membantu dalam hal manajemen sumber daya, terutama jika Anda memiliki kelompok siswa yang besar. Namun, siswa yang melakukan penelitian mungkin perlu

menggunakan perhitungan yang lebih canggih (dan memakan sumber daya), sehingga menghasilkan hasil kuantitatif yang lebih akurat.

3. Berapa banyak waktu yang dapat Anda curahkan untuk laboratorium? Salah satu komentar yang sering muncul dari guru yang baru mengenal komputasi adalah masalah mencoba “mencakup” seluruh materi dalam kurikulum standar yang lazim. Menambahkan aktivitas baru sering kali menjadi tantangan. Banyak pendidik, terutama yang baru di kelas, berasumsi bahwa suatu topik harus dihapus untuk menambahkan aktivitas komputasi. Namun, pengalaman sangat kuat menunjukkan bahwa integrasi laboratorium komputasi secara berarti memperkaya dan memantapkan konsep dasar. Sering pula terjadi bahwa laboratorium komputasi memerlukan waktu lebih sedikit daripada aktivitas laboratorium biasa, sehingga dapat membuka waktu untuk aktivitas lain. Dengan laboratorium komputasi, siswa dapat mengirim pekerjaan di awal atau akhir kelas, lalu melakukan analisis pada hari berikutnya, selama blok laboratorium berikutnya, dan/atau sebagai aktivitas laboratorium “dibawa pulang”. Setelah komputasi selesai, hasilnya tetap berada dalam folder siswa sampai ia siap melakukan pekerjaan analisis. Untuk kelas besar, pendekatan ini sangat relevan. Bergantung pada ukuran molekul, jenis perhitungan yang diperlukan, dan ukuran kimia model, waktu proses dapat menjadi cukup panjang. Praktik terbaik menyarankan pendekatan submit and move on - siswa mengirim pekerjaan mereka, lalu kembali ke aktivitas kelas dan/atau laboratorium lainnya. Sebagian besar pekerjaan seharusnya selesai pada periode kelas berikutnya. Sebagai pengingat, siswa tidak perlu tetap masuk log agar pekerjaan berjalan, dan sebagian besar server (termasuk server North Carolina dan nasional yang dirujuk dalam Panduan ini) berjalan 24/7.
4. Apakah siswa Anda bekerja dalam tim? Sebagian besar pendidik kimia meminta siswa bekerja berpasangan dalam laboratorium tradisional, dan pendekatan yang sama sebaiknya diterapkan pada laboratorium komputasi. Dalam tim yang terdiri atas dua atau tiga siswa, satu siswa harus mengirim pekerjaan ke server untuk dihitung. Siswa lain dalam kelompok dapat membangun molekul dan menyiapkan perhitungan, tetapi tidak mengirimkannya untuk komputasi. Ini mengurangi jumlah pekerjaan yang harus dijalankan, sehingga menjaga sumber daya untuk siswa dan guru lain.

Salah satu kunci keberhasilan bagi pendidik yang baru mengenal kimia komputasi adalah menjadi mitra siswa. Siswa yang tumbuh dengan komputer dan permainan video memiliki intuisi alami tentang bagaimana membuat komputer melakukan apa yang mereka inginkan. Pendidik yang bersikeras mengetahui setiap opsi yang tersedia kemungkinan akan frustrasi dengan kimia komputasi, dan pengalaman tersebut akan tidak menyenangkan bagi guru maupun siswa. Tegaskan bahwa Anda juga sedang belajar, dan biarkan siswa menunjukkan kepada Anda hal-hal yang telah mereka temukan cara melakukannya. Hal ini tidak hanya memberdayakan siswa, tetapi keterampilan Anda juga akan meningkat dengan cepat melalui cara ini.

22.5 Aktivitas untuk Siswa Kimia Lanjutan

Siswa kimia lanjutan, seperti mereka yang mengambil AP atau mata pelajaran kimia lanjutan/honors lainnya, memperoleh manfaat yang berarti dari pendekatan komputasi terhadap kimia. Dengan siswa-siswa ini, penekanan yang lebih besar pada matematika yang mendasari dapat dilakukan, dan beberapa konsep yang lebih menantang, seperti keadaan transisi, termokimia, dan kinetika reaksi, dapat dipelajari secara komputasi. Dengan siswa tingkat lebih rendah, komputer lebih merupakan kotak hitam; dengan siswa yang lebih maju, seseorang dapat lebih eksplisit dan ketat tentang bagaimana perhitungan diselesaikan.

Dengan siswa lanjutan, juga memungkinkan untuk memiliki aktivitas komputasi yang lebih terbuka, yakni aktivitas yang memerlukan lebih banyak inisiatif, imajinasi, dan/atau kerja tim daripada sebagian laboratorium komputasi “buku resep” yang lebih sederhana. Misalnya, siswa lanjutan dapat diberikan artikel berbasis komputasi dari jurnal seperti *Journal of Chemical Education*, dan diminta mereplikasi hasil dalam artikel tersebut. Sebagai contoh, Gambar 1 menunjukkan contoh artikel dari Profesor Bumpus dan koleganya di University of Northern Iowa, artikel yang cukup populer di kalangan sebagian besar siswa sekolah menengah. Ini mengharuskan siswa melakukan analisis artikel secara cermat - memahami apa yang ingin dicapai peneliti, menentukan pendekatan komputasi yang digunakan, lalu mencoba mereplikasi pendekatan tersebut. Sering kali artikel jurnal tidak melaporkan kegagalan dan tantangan lain, dan siswa perlu mencari tahu bagaimana para penulis jurnal dapat membuat perhitungan mereka berhasil. Bahkan jika tidak berhasil, siswa mengembangkan pemahaman dan apresiasi yang sangat besar terhadap proses melakukan penelitian secara komputasi.

Siswa kimia lanjutan juga, lebih lazim daripada siswa tingkat rendah, terlibat dalam suatu bentuk pekerjaan penelitian mandiri. Proyek penelitian komputasi semakin umum dalam kompetisi ilmiah yang lebih dikenal, seperti Siemens, Intel, dan Junior Science and Humanities Symposium. Juri pada tahun-tahun sebelumnya belum terbuka terhadap proyek siswa berbasis komputasi, tetapi hal itu berubah dengan cepat. Dengan server North Carolina dan nasional, peneliti siswa diharapkan menyerahkan proposal penelitian kepada administrator kedua server tersebut, yang mendeskripsikan proyek mereka - tujuan, pertanyaan penelitian, gagasan tentang pendekatan komputasi mereka, dan sebagainya. Persyaratan ini meniru praktik peneliti profesional, banyak di antaranya akan mengajukan proposal kepada satu atau lebih pusat superkomputasi agar memperoleh akses ke sumber daya komputasi berkinerja tinggi. Kadang-kadang proyek siswa akan melampaui sumber daya yang tersedia pada server North Carolina dan nasional, dan siswa perlu mengajukan permohonan sumber daya komputasi di pusat superkomputasi nasional atau negara bagian. Pendidik di North Carolina School of Science and Mathematics (NCSSM) dapat memberikan bantuan dan saran kepada siswa yang memerlukan sumber daya komputasi yang lebih maju.

22.6 Aktivitas untuk Siswa Tingkat Lebih Rendah dan/atau Lebih Muda

Kimia komputasi bukan hanya untuk siswa sekolah menengah atas. Para penulis memiliki pengalaman yang sangat baik dengan siswa yang lebih muda, hingga sekitar kelas lima. Siswa sangat antusias dapat membangun molekul, memutarinya, dan berinteraksi dengan editor molekul. Kami juga telah memiliki sejumlah siswa yang melakukan perhitungan frekuensi vibrasi. Siswa pada tingkat lebih rendah sangat menikmati melihat bagaimana molekul bergetar dalam inframerah. Dengan popularitas acara forensik seperti CSI, kami juga telah memiliki siswa sekolah menengah pertama yang belajar tentang spektrum IR, dan melakukan analisis spektrum IR yang sangat dasar. Hal ini memerlukan pengantar dasar (tetapi singkat) tentang gugus fungsi organik. Kami menyediakan kepada siswa sebuah bagan yang menunjukkan gugus fungsi dan beberapa regangan dasar.

Siswa juga senang melakukan perhitungan orbital molekul dan kemudian menampilkan grafik, seperti potensial elektrostatik. Bahkan dengan siswa sekolah menengah pertama, seseorang dapat mendiskusikan konsep seperti keasaman, lalu menggunakan peta potensial elektrostatik untuk membantu mereka “melihat” hidrogen asam.

Siswa juga dapat membuat “seni” kimia komputasi, seperti grafik seorang “manusia” yang ditunjukkan pada Gambar 2. Dengan menyadari bahwa ini memerlukan pemahaman yang berarti tentang orbital molekul dan/atau keberuntungan yang besar, siswa tetap senang mencoba merancang karya seni yang tampak menarik.

Characterization of High Explosives and Other Energetic Compounds by Computational Chemistry and Molecular Modeling

W

Experiments for the Undergraduate Curriculum

John A. Bumpus,* Anne Lewis, and Corey Stotts

Department of Chemistry, University of Northern Iowa, Cedar Falls, IA 50614; *john.bumpus@uni.edu

Christopher J. Cramer

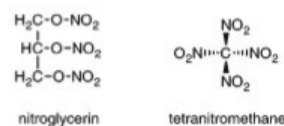
Department of Chemistry and Supercomputing Institute, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455-0431

Heat of formation is one of a variety of properties used to assess and compare the energy content of high explosives¹ (1). We present a series of introductory and advanced experiments in which heats of formation are predicted from calculation. These experiments can be used to introduce students to commercially available computational chemistry and molecular modeling programs. They also help reinforce several concepts in thermodynamics and computational chemistry. In the initial experiment several compounds are arranged such that students are provided structures with increasing levels of complexity so that they may master the drawing programs in a stepwise manner. Ab initio quantum mechanical (QM) calculations are used to model simple compounds. However, as structural complexity increases, students quickly learn time and expense are considerations in the use of such calculations. In the second experiment students are shown how to set up and use semiempirical calculations, the Austin Model 1 (AM1), the Modified Neglect of Differential Overlap (MNDO) Model, and the Parametric Model 3 (PM3), to estimate the heats of formation for a series of energetic compounds, including some that are used as high explosives. In the third experiment, selected results from computational studies are compared with those predicted using an older, but still useful group additivity method (2, 3). Both approaches are

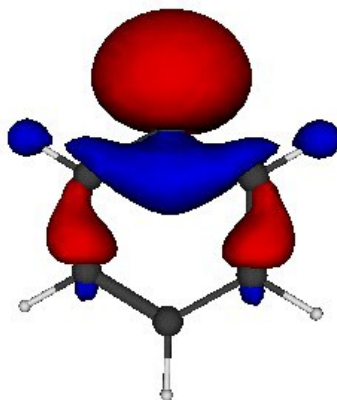
in these experiments. The remaining three experiments introduce students to new and old computational methods used to calculate heats of formation.

Experiment 1: Molecular Model Construction

Students are provided the structures of a number of high explosives and other selected energetic compounds and are asked first to draw them in any one of several molecular modeling programs that are commercially available. For example, we have available PC Spartan (Wavefunction, Inc.), HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.), and ChemDraw Standard 7.0, which is used in conjunction with Chem 3D Ultra 7.0 (CambridgeSoft Corp). Manufacturers of these software programs provide relatively straightforward instructions for



Gambar 22.1: Artikel komputasi dari *Journal of Chemical Education*



Gambar 22.2: “Manusia” kimia komputasi

22.7 Menilai Pekerjaan Siswa

Laboratorium komputasi dapat dinilai dengan cara yang sangat mirip dengan laboratorium kimia “basah” tradisional. Siswa dapat menyelesaikan aktivitas pralab, melakukan komputasi, membandingkan hasil mereka dengan nilai literatur atau eksperimental, menentukan galat persen, dan dengan cara lain menilai nilai pekerjaan mereka. Kami mewajibkan siswa menyimpan buku catatan laboratorium, mengikuti format tertentu. Sebagian halaman laboratorium komputasi yang khas ditampilkan pada Gambar 3.

Bagi siswa yang ingin membandingkan hasil komputasi mereka (dengan komputasi lain dan dengan data eksperimental), sebuah basis data luas - Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (<http://cccbdb.nist.gov/>) - merupakan sumber daya yang sangat baik. Sumber daya ini memberikan patokan kepada siswa untuk menilai sendiri pekerjaan komputasi mereka. Tangkapan layar bilah menu ditampilkan pada Gambar 4. Bergantung pada tingkat siswa dan waktu yang tersedia untuk laboratorium, siswa dapat mencoba menentukan metode terbaik untuk mendekati nilai literatur. Siswa juga dapat menyiapkan laporan laboratorium mengikuti format standar dan/atau format yang disukai.

Kami juga mewajibkan siswa menulis abstrak laboratorium untuk setiap laboratorium komputasi, yang mendeskripsikan tujuan laboratorium, pendekatan komputasi, contoh hasil dari perhitungan, dan pernyataan kesimpulan singkat. Abstrak biasanya 250-300 kata, ditulis dengan kalimat pasif. Bagian yang berarti dari nilai siswa berasal dari abstrak laboratorium yang tersusun baik. Kami mewajibkan setiap siswa menulis abstraknya sendiri, meskipun siswa biasanya melakukan laboratorium dalam tim yang terdiri atas dua siswa dan dianjurkan untuk mendiskusikan hasil mereka.

The image shows a handwritten laboratory notebook page. At the top, there is a header section with fields for 'EXP. NUMBER', 'EXPERIMENT/SUBJECT', 'DATE', and '02'. The subject is 'MO Calculations, Diatomics' and the date is '3/1/07'. Below this, there are fields for 'NAME' (R. Botwals), 'LAB PARTNER', 'LOCKER/DESK NO.', and 'CHARGE & SECTION NO.' (Intro Comp Chem).

The main content of the page is titled 'MOLECULAR ORBITAL DETERMINATION OF DIATOMIC HOMONUCLEAR COMPOUNDS'. It includes a diagram of a diatomic molecule with two atomic orbitals (AOs) on the left and right, and their combination into molecular orbitals (MOs) in the center. The diagram shows the constructive overlap of two orbitals to form a bonding MO and the destructive overlap to form an antibonding MO.

Handwritten notes include:

- CPA/Wall: 10.33/unk wall
- Final E: -147.687175527 H
- Dipole moment: 0.000 Debye
- Data table:

	Energy	Sym
MO 1	-20.643 H	S
MO 2	-20.643 H	S
MO 3	-1.636 H	S
MO 4	-1.0964 H	S
MO 5	-0.75517 H	P
MO 6	-0.69413 H	S
MO 7	-0.62871 H	P
MO 8	-0.47691 H	- Homo
MO 9	0.0237 H	- LUMO

Below the table, there is a diagram labeled 'HOMO' showing the shape of the highest occupied molecular orbital, which is a p-orbital oriented along the bond axis.

Other notes include 'References: Lab handout, R. Botwals, Intro Comp Chem', 'Programs: NC HS Comp Chem server (chemistry.nesun.edu); WebMO; Gaussian; MOViewer', 'Strategy: run MO calculations on homonuclear diatomics (O₂, F₂, N₂ etc.) using HF/3-21G model chemistry', and 'Procedure:'.

Gambar 22.3: Sebuah halaman laboratorium kimia komputasi

National Institute of Standards and Technology

Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase

Release 14 Sept 2006
NIST Standard Reference Database 101

I [Introduction](#)
II [Experimental data](#)
III [Calculated data](#)
IV [Data comparisons](#)
V [Cost comparisons](#)
VI [Input and output files](#)

III.B.1. (XIII.B.1.)

Calculated Frequencies for H₂O (Water)

Click on an entry for details.
For a comparison of experimental versus calculated see section [IV.C.1 Compare vibrational frequencies](#)

Methods with predefined basis sets

semi-empirical	PM3	freq
composite	CBS-Q	freq
molecular mechanics	DREIDING	freq

Methods with standard basis sets

	STO-3G	3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-31+G**	6-3
hartree fock								
HF	freq	freq	freq	freq	freq	freq	freq	freq

Gambar 22.4: Bilah menu dan contoh halaman perbandingan data dari NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database

Contoh abstrak laboratorium ditampilkan di bawah ini:

Abstrak: Pemilihan metode teoretis dalam kimia komputasi merupakan pertimbangan kritis bagi praktisi kimia komputasi. Pemilihan metode teoretis dievaluasi sebagaimana diterapkan pada protonasi molekul piridina, suatu senyawa organik siklik mirip benzena yang mengandung satu atom nitrogen dalam cincin. Optimasi geometri dilakukan pada molekul piridina netral dan kation piridinium bermuatan positif, yaitu ketika sebuah proton terikat pada atom nitrogen. Optimasi dilakukan menggunakan dua metode semiempirik, AM1 dan PM3, dengan perangkat lunak MOPAC. Optimasi geometri juga dilakukan menggunakan fungsional hibrida teori fungsional kerapatan (DFT), B3LYP/6-31G(p,d), pada kedua spesies organik tersebut. Perhitungan energi titik tunggal dilakukan pada proton menggunakan AM1 dan PM3. Perbandingan kalor pembentukan untuk reaksi, yang dihitung menggunakan Hukum Hess, menunjukkan bahwa metode teoretis DFT secara signifikan lebih baik (galat 1,6% dibandingkan dengan nilai eksperimen) daripada metode PM3 (galat 5%) atau metode AM1 (galat 10%).

Siswa juga sangat menghargai penggunaan rubrik penilaian, yang mereka terima sebelum aktivitas. Gambar 5 menunjukkan sebagian contoh rubrik penilaian untuk abstrak laboratorium (dalam hal ini, rubrik untuk proyek laboratorium eksperimental). Siswa yang kemampuan menulisnya lemah akan meningkat cukup cepat melalui penggunaan rubrik penilaian, dan, meskipun pilihan nilai “5” atau “4” sangat subjektif dari pihak penilai, siswa tidak mengeluhkan “keadilan” penilaian atau perlakuan penilaian lain yang nyata maupun yang dipersepsikan!

Lab Abstract Grading Rubric

	Purpose	Description	Analysis	Results/ Conclusions	Grammar/ Mechanical Clarity	Understanding
	<i>The purpose of the lab...</i>	<i>The experimental description ...</i>	<i>The analysis section...</i>	<i>The numerical results...</i>	<i>The abstract contains...</i>	<i>The writer demonstrates...</i>
5	is elegantly stated.	adequately describes how the measurements were obtained without extraneous detail.	adequately describes how the reported results were obtained without extraneous detail.	are correctly reported; all appropriate quantitative comparisons are made among the results and with any expected values.	no errors in sentence structure, spelling, word choice, or punctuation. The writing is elegant and clear.	a superior understanding of the experiment and offers original insights.
4	is adequately stated.	describes how the measurements were obtained, but some details are missing.	describes how the reported results were obtained, but some details are missing	are reported; some quantitative comparisons are made among the results and with any expected values.	no more than 1 error in sentence structure, spelling, word choice, or punctuation. The writing is clear.	a good understanding of the experiment.
3	is poorly stated.	is incomplete - key information is missing.	is incomplete - key information is missing.	are adequately reported but comparisons are not reported.	no more than 2 errors in sentence structure, spelling, word choice, or punctuation.	an adequate understanding of the experiment.

Gambar 22.5: Rubrik penilaian abstrak

22.8 Kursus Formal dalam Kimia Komputasi


Di North Carolina School of Science and Mathematics (NCSSM), kami menawarkan kursus kimia komputasi berdurasi 10 minggu dan 30 jam dengan judul “Introduction to Computational Chemistry”. Dalam kursus ini, siswa mempelajari dasar-dasar kimia komputasi, dengan penekanan pada pendidikan kimia komputasi dan penekanan yang lebih kecil pada pembelajaran konsep kimia dasar maupun lanjutan. Salinan silabus tersedia pada sumber daya “Teacher” di halaman web utama (<http://chemistry.ncssm.edu>). Siswa menghabiskan banyak waktu untuk mempelajari matematika dasar, kelebihan dan kekurangan berbagai kimia model, kelebihan dan kekurangan berbagai paket perangkat lunak, serta bagaimana kimia komputasi diterapkan pada berbagai masalah kimia. Kami menggunakan kerangka enam pertanyaan pemandu untuk membantu siswa mengorganisasi pembelajaran mereka:

Gambar 22.6: Bagian atas halaman “Moodle” Comp Chem



1. Apa peran dan tujuan kimia komputasi? Apa yang memungkinkan kita lakukan dengan kimia komputasi yang tidak dapat dilakukan dengan kimia “tradisional” (yakni kimia basah)?
2. Apa ungkapan matematika fundamental yang perlu diselesaikan dalam melakukan kimia komputasi? Apa saja suku-suku dalam persamaan ini, apa signifikansinya, dan variasi apa yang dapat digunakan?
3. Aproksimasi apa saja yang dapat digunakan dalam melakukan kimia komputasi? Apa kelebihan dan kekurangan berbagai aproksimasi tersebut? Bagaimana pemilihan aproksimasi memengaruhi hasil, waktu komputasi, dan sebagainya?
4. Secara garis besar terdapat empat “ragam” kimia komputasi: metode ab initio, metode semiempirik, teori fungsional kerapatan (DFT), serta mekanika molekuler/dinamika molekuler. Apakah metode-metode tersebut? Bagaimana perbedaannya?
5. Apa satuan-satuan pengukuran fundamental yang digunakan oleh kimiawan komputasi? Apa saja cara berbeda untuk menyatakan satuan-satuan fundamental tersebut?
6. Apa saja kode komputer yang dapat digunakan untuk melakukan kimia komputasi? Platform apa yang diperlukan untuk kode-kode tersebut, dan apa kekuatan serta keterbatasan kode-kode tersebut?

1 **Week 1: Introductions, Guiding Questions, Computational Chemistry Procedure** □
March 4, 2008


The goal of this week is to introduce you to the technologies, techniques and tools of computational chemistry. In this session, you will learn the SIX GUIDING QUESTIONS that are the essence of computational chemistry (and, the essence of the final exam!). You will also begin to develop an understanding of the steps of doing a calculation in computational chemistry. We will also work on our first journal article.

 [Shockwave Intro to Comp Chem Animation](#)


In-class labs:

-  [Vibrational Frequencies of Water](#)
-  [Building Molecules Lab Activity](#)



Out-of-class lab:

-  [Determination of Molecular Geometries](#)

Journal article:

-  [Charge Distribution in the Water Molecule— A Comparison of Methods](#)

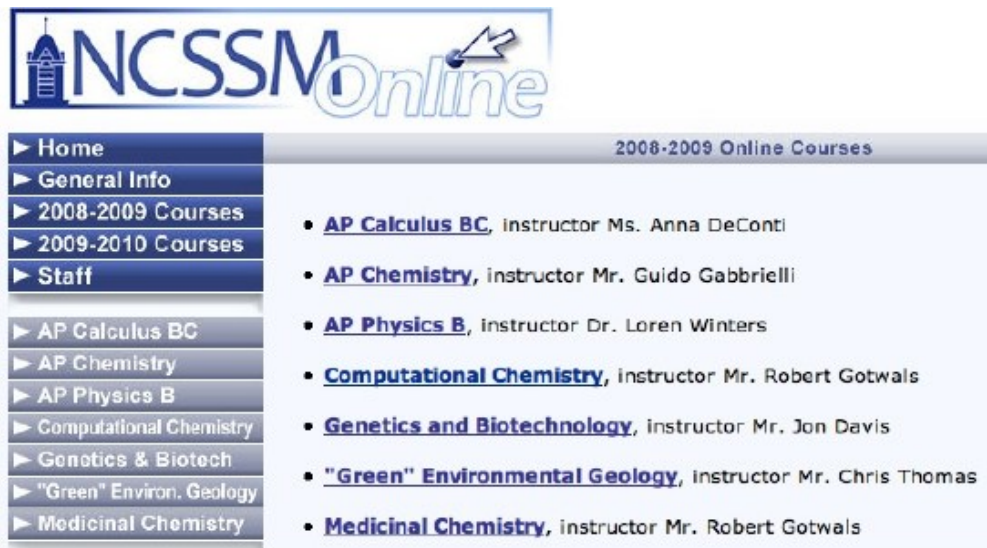
Reading Assignment:

-  [Chapter 1: Intro to Computational Science](#)
-  [Chapter 2: Intro to Molecular Modeling](#)

Gambar 22.7: Aktivitas khas dalam satu minggu

Gambar 6 menunjukkan tangkapan layar halaman “Moodle” dari kursus Introduction to Computational Chemistry di NCSSM. Gambar 7 menunjukkan tangkapan layar dari halaman Moodle, yang memperlihatkan aktivitas khas dalam satu minggu. Selama satu minggu tertentu, siswa mengikuti kuliah tentang topik minggu tersebut, melakukan setidaknya satu laboratorium di kelas, membaca dan meninjau sebuah artikel jurnal, serta bekerja secara kolaboratif dalam tim yang terdiri atas dua atau tiga siswa pada laboratorium di luar kelas. Mereka juga memperoleh tugas bacaan mingguan dan mengikuti kuis 15-20 menit setiap minggu tentang pekerjaan yang telah diselesaikan pada minggu sebelumnya.

NCSSM juga menawarkan dua versi daring dari kursus pengantar tersebut. Versi pertama ditawarkan kepada kelompok campuran guru dan siswa, dan dilaksanakan setiap minggu selama 90 menit melalui konferensi video dua arah bergerak penuh. Versi kedua adalah kursus daring yang lebih “tradisional” (<http://online.ncssm.edu/compchem.htm>), tempat siswa berinteraksi dengan instruktur dan satu sama lain melalui berbagai media daring, termasuk e-mail, alat web manajemen kursus, ruang obrolan, dan konferensi video pribadi. Pada saat tulisan ini disusun (Musim Panas 2008), kursus ini hanya tersedia bagi siswa terpilih dari North Carolina. Gambar 8 menunjukkan halaman web NCSSM Online dengan daftar penawaran kursus. Perhatikan bahwa program ini juga menawarkan kursus “Medicinal Chemistry”. Laboratorium dalam kursus ini dilakukan sepenuhnya dengan metode komputasi; namun penekanannya di sini lebih sedikit pada bagaimana perhitungan dilakukan dan lebih banyak pada signifikansi hasil perhitungan terhadap isu-isu dalam desain obat dan farmakologi.



Gambar 22.8: Halaman utama dari program NCSSM Online

NCSSM juga menawarkan serangkaian kursus berjudul “Research in Computational Science”, sebagai bagian dari rangkaian kursus penelitian “R” (Research in Chemistry, Research in Physics, dan Research in Biology). Program-program ini berlangsung beberapa trimester, dan memberi siswa kesempatan untuk terlibat dalam penelitian jangka panjang, sering kali bersama mentor ilmiah di universitas dan laboratorium penelitian setempat. Deskripsi kursus sains komputasi tersedia pada sumber daya “Teacher” di halaman web utama (<http://chemistry.ncssm.edu>).

BAB 23 PENELITIAN KIMIA KOMPUTASI

23.1 Catatan Kunci

23.1.1 Memilih Masalah Penelitian:

Siswa yang ingin terlibat dalam penelitian kimia komputasi harus memiliki pengalaman praktis yang memadai dalam membangun molekul, mengirim perhitungan (jobs), dan menganalisis hasil. Peneliti siswa juga harus memiliki gagasan yang baik mengenai jenis masalah yang dapat, dan yang tidak dapat, diselesaikan dengan sumber daya komputasi yang tersedia. Meskipun tidak ada angka ajaib, sebagian besar siswa yang ingin melakukan proyek mandiri dalam kimia komputasi akan telah menyelesaikan beberapa lusin atau lebih proyek kecil, sering kali di bawah arahan guru kelas.

Dalam memilih masalah penelitian, terdapat empat pertanyaan pemandu yang dapat digunakan siswa untuk membantu mempersempit pilihan:

1. Bidang kimia apa yang paling Anda minati? Jawaban atas pertanyaan ini meliputi kimia organik, kimia anorganik, kimia obat, dan kimia lingkungan, di antara yang lain.
2. Sumber daya apa yang Anda miliki? Jawaban atas pertanyaan ini meliputi jumlah waktu komputasi, akses kepada mentor, dan sebagainya.
3. Berapa banyak waktu yang Anda miliki? Secara khusus, ini berarti berapa lama durasi penelitian tersebut. Apakah ini proyek satu minggu, atau sesuatu yang dilakukan selama satu semester atau program penelitian musim panas? Pedoman tentang berapa banyak pekerjaan yang dapat dijalankan berdasarkan panjang proyek dalam hari disajikan dalam bacaan di bawah ini.
4. Apakah ada kategori perhitungan tertentu yang paling menarik?

Peneliti siswa pemula mungkin tertarik pada penentuan geometri keadaan transisi, atau perhitungan berbagai spektrum untuk satu molekul atau serangkaian molekul.

23.1.2 Mengajukan Akun Penelitian:

Peneliti kimia komputasi dalam komunitas ilmiah sering perlu meminta waktu komputasi pada superkomputer besar yang terletak di berbagai pusat superkomputasi. Untuk melakukannya, mereka mengajukan proposal penelitian yang mendeskripsikan penelitian yang akan dilakukan, hasil yang diharapkan, jumlah waktu komputasi yang dibutuhkan (dalam menit atau jam CPU), serta isu-isu lain yang terkait dengan penelitian. Demikian pula, peneliti siswa yang ingin menggunakan sumber daya kimia komputasi yang dijelaskan dalam dokumen ini harus mengajukan proposal penelitian daring. Proposal tersebut dievaluasi oleh staf pendukung server kimia komputasi, dan waktu komputasi diberikan secara sesuai. Proposal mencakup komponen-komponen yang meliputi judul kerja, abstrak yang mendeskripsikan pekerjaan, kebutuhan perangkat lunak, batas waktu per pekerjaan, batas waktu CPU total, dan nama guru atau mentor yang mendukung atau mensponsori penelitian siswa tersebut.

23.1.3 Memilih Kimia Model:

Salah satu komponen paling kritis dalam penelitian siswa adalah pemilihan pendekatan komputasi untuk masalah penelitian. Dengan kata lain, ini berupa deskripsi perhitungan yang akan dilakukan dan, untuk metode kuantum, deskripsi kimia model yang mungkin digunakan untuk melakukan perhitungan. Pedoman kritisnya adalah bahwa peneliti siswa harus memilih kimia model paling sederhana yang menghasilkan data yang diperlukan untuk menjawab pertanyaan penelitian. Bagi peneliti pemula, ini merupakan masalah yang menantang. Tujuan setiap penelitian kimia komputasi yang baik adalah memperoleh data terbaik yang mungkin dengan jumlah waktu komputasi paling sedikit. Ini merupakan pertimbangan penting dalam penelitian kimia komputasi profesional, dan juga penting dalam penelitian kimia komputasi berbasis siswa.

23.1.4 Buku Catatan Kimia Komputasi:

Peneliti yang baik menyimpan buku catatan laboratorium yang baik, dan persyaratan itu tidak berubah untuk penelitian berbasis komputasi. Dasar-dasar menyimpan buku catatan kimia komputasi serupa dengan buku catatan yang disimpan dalam laboratorium kimia basah tradisional, tetapi dengan beberapa perbedaan. Buku catatan laboratorium kimia komputasi akan mencakup pembahasan tentang pendekatan komputasi, program atau perangkat lunak yang digunakan untuk melakukan perhitungan, jenis perhitungan yang dilakukan, nama berkas spesifik untuk pekerjaan yang dikirim, dan gambar kimia yang sedang dievaluasi.

23.1.5 Menyajikan Hasil:

Setelah proyek penelitian selesai, siswa dapat menyajikan hasilnya menggunakan salah satu dari tiga format yang lazim ditemukan dalam komunitas ilmiah profesional. Format pertama adalah pembuatan poster untuk ditampilkan pada sesi poster dalam konferensi ilmiah. Peneliti siswa biasanya berdiri di dekat poster dan menjawab pertanyaan saat ilmuwan lain atau ilmuwan siswa mengunjungi poster tersebut. Siswa juga dapat menyiapkan abstrak laboratorium dari penelitian. Abstrak laboratorium adalah narasi pendek, sekitar 250-300 kata, dan memuat tujuan, pendekatan komputasi, contoh data dan contoh hasil, serta kesimpulan. Untuk proyek kimia komputasi yang lebih besar, siswa juga dapat membuat artikel bergaya jurnal. Artikel biasanya sepanjang 3-10 halaman dan mengikuti seperangkat pedoman tertentu. Di North Carolina School of Science and Mathematics (NCSSM), peneliti kimia komputasi siswa mengikuti pedoman penulis Journal of Computational Chemistry.

23.1.6 Contoh Judul Proyek:

Dalam bacaan di bawah ini, contoh judul proyek dicantumkan untuk membantu pendidik dan peneliti siswa memperoleh gambaran tentang jenis proyek dan judul proyek yang mungkin sesuai untuk penelitian siswa.

23.2 Memilih Masalah Penelitian:

Apa yang ingin Anda ketahui? Setiap upaya penelitian dimulai dengan pertanyaan ini. Meskipun terdengar seperti pertanyaan sederhana, jawabannya sama sekali tidak sederhana. Menghasilkan pertanyaan penelitian yang sesuai dengan situasi penelitian merupakan seni sekaligus sains. Namun, apa arti sesuai dengan situasi penelitian? Untuk audiens pendidikan (yang menjadi sasaran buku ini), hal ini biasanya berarti proyek

penelitian yang dilakukan untuk memenuhi persyaratan kursus kimia komputasi, atau proyek yang mungkin diajukan ke satu atau lebih kompetisi sains. Dalam bab ini, fokus diberikan pada proyek siswa berdurasi pendek maupun berdurasi panjang.

Semua penelitian yang baik dimulai dengan pemahaman tentang teknologi, teknik, dan alat kimia komputasi. Pada saat seorang peneliti siswa mempertimbangkan proyek penelitian, ia harus memiliki pemahaman praktis yang baik tentang jenis masalah yang dapat diselesaikan oleh kimia komputasi (teknologi), pemahaman tentang cara menggunakan perangkat lunak yang tersedia, mengirim pekerjaan, dan menganalisis hasil (teknik), serta mampu memilih perangkat lunak yang paling sesuai untuk masalah tersebut (alat). Pada saat siswa siap untuk penelitian, ia seharusnya telah menjalankan selusin atau lebih pekerjaan menggunakan beberapa paket perangkat lunak berbeda, dan telah berhasil menyelesaikan laboratorium terstruktur (diarahkan guru) maupun aktivitas laboratorium kecil yang terbuka (dipandu guru).

Dalam mengembangkan pertanyaan penelitian untuk proyek siswa, terdapat beberapa pertanyaan pemandu yang dapat membantu mengarahkan siswa:

- Bidang kimia apa yang paling Anda minati? Jawaban atas pertanyaan ini mungkin berupa topik-topik seperti berikut (dengan contoh):
 1. kimia organik (struktur dan/atau mekanisme)
 2. kimia obat (perbandingan energi obat induk tersubstitusi)
 3. kimia lingkungan (laju degradasi radikal hidroksil di atmosfer)
 4. kimia anorganik (keadaan eksitasi kompleks koordinasi)
 5. kimia reaksi (prediksi kinetika, termodinamika, keadaan transisi, dan sebagainya)
- Sumber daya apa yang Anda miliki? Sumber daya secara khusus berarti sumber daya komputasi, baik waktu maupun ketersediaan perangkat lunak. Jika peneliti menggunakan sumber daya bersama (terdistribusi) seperti server North Carolina High School Computational Chemistry, maka perlu ada pengakuan bahwa siswa berbagi waktu komputasi dan tidak dapat mengirim banyak pekerjaan, terutama pekerjaan yang dikirim secara simultan. Peneliti siswa (dengan dukungan guru-mentor atau mentor eksternal) perlu mengoordinasikan pengiriman pekerjaan dengan tim administrasi server. Dalam hal perangkat lunak, siswa memerlukan keakraban yang cukup dengan berbagai paket perangkat lunak untuk mengetahui jenis masalah apa yang dapat diselesaikan, dan mungkin yang lebih penting, jenis masalah apa yang tidak dapat diselesaikan dengan sumber daya komputasi yang tersedia.
- Berapa banyak waktu yang Anda miliki? Untuk proyek akhir kursus, keterbatasan waktu memberikan batasan signifikan pada cakupan proyek. Jumlah pekerjaan yang perlu diselesaikan agar proyek berhasil mungkin harus 20 atau kurang, dengan setiap pekerjaan membutuhkan 10 menit atau kurang waktu komputasi per pekerjaan. Untuk proyek jangka panjang (seperti kursus penelitian atau proyek kompetisi sains), jumlah dan panjang pekerjaan meningkat secara sesuai. Tabel di bawah menunjukkan pedoman untuk menentukan jumlah pekerjaan dan ukuran pekerjaan. Misalnya, jika proyek harus diselesaikan dalam satu minggu (seperti dalam tugas kelas kecil), siswa mungkin sebaiknya mempertimbangkan menjalankan tidak lebih dari 8 pekerjaan, masing-masing membutuhkan rata-rata tidak lebih dari 66 detik (2,1 menit) per pekerjaan. Proyek penelitian yang lebih besar, seperti yang berlangsung 10 minggu (mungkin sebagai proyek penelitian musim panas atau proyek mandiri tahun sekolah), mungkin menghasilkan 80 atau lebih pekerjaan yang dikirim, dengan pekerjaan tunggal membutuhkan 21 menit atau lebih. Dengan mengasumsikan pengali jumlah pekerjaan dikalikan waktu per pekerjaan, 84

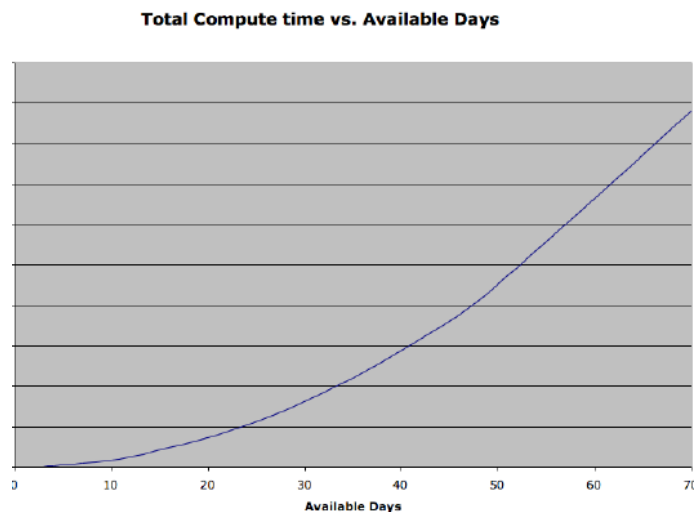
pekerjaan dikalikan 21 menit menunjukkan total waktu komputasi CPU sekitar 30 jam. Untuk proyek penelitian yang lebih besar, satu run mungkin memerlukan waktu sebanyak itu. Sebagai aturan praktis, setiap proyek penelitian yang diperkirakan membutuhkan lebih dari 100 jam CPU total harus mengoordinasikan penjadwalan pekerjaan dengan tim administrasi sistem server!

Waktu Tersedia (hari kalender)	Jumlah Pekerjaan	Waktu per Pekerjaan (menit)
2	2	0.6
4	5	1.2
7	8	2.1
10	12	3.0
14	17	4.2
21	25	6.3
28	34	8.4
35	42	10.5
42	50	12.6
49	59	14.7
70	84	21.0

Tabel 23.1: Pedoman untuk menentukan jumlah dan ukuran pekerjaan, berdasarkan waktu penelitian yang tersedia

Secara grafis, penskalaan ini dapat direpresentasikan seperti pada Gambar 24.1. Grafik menunjukkan jumlah hari yang tersedia untuk proyek pada sumbu-x dan total waktu CPU yang disarankan pada sumbu-y. Penting untuk diingat bahwa tabel dan bagan terkait hanyalah bersifat sugestif, bukan preskriptif!

- Apakah ada kategori perhitungan tertentu yang paling menarik? Yang dimaksud di sini adalah tiga hal berikut:
 1. Struktur: proyek berbasis struktur biasanya berfokus pada upaya menentukan geometri optimum, atau teroptimasi, dari satu atau lebih molekul. Sebuah proyek penelitian, misalnya, dapat mencoba menentukan kimia model mana yang bekerja paling baik untuk jenis molekul atau keluarga molekul tertentu, seperti sikloalkana. Atau, proyek dapat mencoba mengevaluasi seberapa baik komputasi memprediksi struktur eksperimen yang diketahui, mungkin menggunakan data dari Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (<http://srdata.nist.gov/cccbdb/>). Proyek berbasis struktur juga dapat mempertimbangkan upaya menentukan struktur keadaan transisi yang sesuai untuk mekanisme reaksi tertentu.
 2. Sifat: proyek berbasis sifat biasanya bertujuan menentukan karakteristik molekul atau kelompok molekul yang ada pada molekul tersebut tanpa bergantung pada keberadaan molekul lain. Misalnya, proyek penelitian berbasis sifat dapat mengkaji penentuan frekuensi vibrasi dan spektrum IR senyawa organologam. Proyek lain dapat mengkaji penentuan kebiasaan fase gas dari suatu senyawa atau keluarga senyawa. Proyek berbasis sifat juga dapat mencakup investigasi untuk menemukan deskriptor kuantum fundamental seperti momen dipol, polarizabilitas, energi orbital molekul, dan



2.

Gambar 23.1: Penskalaan waktu tersedia dalam hari dibandingkan total waktu komputasi CPU

informasi spektroskopi. Salah satu kategori proyek berbasis sifat melibatkan penggunaan teknik QSPR (quantitative structure-property relationships), yakni matematika regresi digunakan untuk mencoba menangkap hubungan matematis antara suatu sifat molekul dan satu atau lebih deskriptor kuantum berbasis struktur.

3. Aktivitas: proyek berbasis aktivitas mungkin lebih tepat dideskripsikan sebagai reaktivitas. Proyek berbasis aktivitas biasanya mengkaji penerapan teknik komputasi pada mekanisme reaksi. Proyek yang menyelidiki mekanisme reaksi SN1 dan SN2 dalam kimia organik merupakan contoh yang baik dari masalah berbasis aktivitas. Proyek lain mungkin mengkaji penentuan kalor pembentukan dan parameter termodinamika lain dari suatu reaksi.

23.3 Mengajukan Akun Penelitian:

Seiring semakin banyak alat kimia komputasi tersedia (atau terjangkau, sesuai keadaan) untuk komputer individual, kebutuhan untuk mengajukan akun penelitian tidak lagi diperlukan. Namun, dalam banyak kasus, seorang peneliti mengajukan permohonan waktu pada komputer besar. Peneliti siswa yang memerlukan sumber daya dari sistem komputasi terdistribusi seperti server North Carolina High School Computational Chemistry harus mengajukan proposal penelitian kepada tim ilmiah yang memelihara server tersebut. Ini merupakan latihan yang sangat baik bagi siswa yang akan melanjutkan ke bidang high performance computing, yang juga dikenal sebagai supercomputing. Hingga kini masih merupakan praktik umum bagi peneliti ilmiah profesional untuk mengajukan proposal kepada institusi seperti National Center for Supercomputing Applications (NCSA) dan San Diego Supercomputing Center (SDSC) untuk memperoleh waktu superkomputasi.

Peneliti siswa yang memerlukan akun pada server NC HS Computational Chemistry juga harus mengajukan proposal penelitian untuk memperoleh akun. Proposal proyek harus memuat potongan informasi berikut:

1. Judul Makalah: pada tahap proposal, ini dapat berupa judul kerja (yakni belum tentu judul akhir). Judul harus cukup deskriptif untuk memberi administrator server gambaran tentang masalah apa yang menjadi

fokus studi. Contoh judul mungkin: Determination of the Transition State of the Decomposition of Formaldehyde.

2. Abstrak Makalah: peneliti siswa harus menyiapkan abstrak pendek yang mendeskripsikan tujuan utama penelitian, bersama deskripsi tentang bagaimana peneliti mungkin mendekati penyelesaian masalah (dengan kata lain, pendekatan komputasi). Hal yang sangat kritis pada tahap ini adalah indikasi kimia model apa yang mungkin digunakan oleh peneliti siswa. Pemilihan kimia model dijelaskan secara lebih rinci di bawah.
3. Kebutuhan perangkat lunak: dalam mengajukan proposal, peneliti juga harus menunjukkan paket atau paket-paket perangkat lunak mana yang mungkin diperlukan untuk penelitian. Tim pendukung sering dapat memberi saran kepada peneliti apakah pilihan alat perangkat lunak tersebut paling sesuai atau tidak.
4. Batas waktu per pekerjaan: dalam sistem komputasi terdistribusi apa pun (yakni komputer yang mendukung banyak pengguna), salah satu tanggung jawab utama tim pendukung server adalah memastikan bahwa terdapat sumber daya komputasi yang cukup untuk semua pengguna. Dalam mencoba memprediksi batas waktu per pekerjaan, siswa menunjukkan apakah ia memiliki pemahaman realistis tentang berapa lama perhitungan akan berlangsung.
5. Batas waktu CPU total: sebagaimana batas waktu per pekerjaan, peneliti siswa harus mencoba memprediksi waktu komputasi total yang diperlukan. Algoritma sederhana seperti jumlah total pekerjaan yang diperlukan dikalikan rata-rata waktu untuk setiap pekerjaan seharusnya dapat digunakan untuk memprediksi total waktu. Peneliti siswa (bahkan peneliti berpengalaman) cenderung meremehkan batas waktu per pekerjaan maupun total, sehingga tidak jarang batas waktu yang diprediksi diskalakan, atau dinaikkan, sebesar 10% atau lebih.
6. Nama guru/mentor: sampai seorang peneliti memperoleh status principle investigator, ia biasanya melakukan penelitian di bawah pengawasan satu atau lebih mentor. Peneliti siswa sekolah menengah, sama seperti mahasiswa sarjana atau pascasarjana, diharapkan dibimbing oleh mentor penelitian, seperti pendidik kimia sekolah dan/atau mentor di universitas setempat. Jumlah dukungan yang akan diterima peneliti siswa, bersama nama mentor, harus dideskripsikan dalam proposal.

Menyiapkan proposal penelitian tidak hanya mempersiapkan peneliti siswa untuk dunia nyata, tetapi juga menyediakan bagi tim pendukung kimia komputasi informasi yang diperlukan untuk memastikan sumber daya komputasi yang memadai bagi semua pengguna.

23.4 Memilih Kimia Model:

Untuk semua kecuali proyek penelitian paling dasar, salah satu penentuan kritis adalah pemilihan kimia model. Peneliti siswa perlu membuat keputusan tentang tingkat teori mana yang mungkin diperlukan untuk memperoleh data yang sesuai bagi pertanyaan penelitian tertentu. Tujuannya selalu memilih tingkat teori paling sederhana yang akan menghasilkan hasil memadai. Jika, misalnya, siswa dapat menggunakan pendekatan semiempirik daripada pendekatan *ab initio*, maka itulah pendekatan yang paling sesuai. Siswa harus berupaya memilih tingkat teori yang menghasilkan data paling akurat dengan waktu komputasi paling sedikit.

Jika peneliti siswa menggunakan metode kuantum *ab initio* atau DFT, ia juga perlu memilih basis set yang memberikan data baik dengan biaya komputasi minimal. Untuk proyek penelitian besar yang ditujukan untuk

diajukan ke satu atau lebih kompetisi ilmiah, disarankan agar siswa menggunakan setidaknya basis set 6-31G atau lebih tinggi (kecuali, tentu saja, proyek penelitian tersebut memang mengevaluasi pemilihan basis set yang tepat!). Siswa didorong untuk menggunakan basis set yang lebih kecil dan kurang akurat untuk perhitungan pendahuluan mereka agar memperoleh gambaran tentang seperti apa hasilnya. Namun, ketika mereka siap untuk production runs, yaitu perhitungan akhir yang akan dianalisis dan dilaporkan, basis set yang lebih besar dianjurkan.

Sebagian besar artikel penelitian yang diterbitkan melaporkan kimia model yang digunakan untuk memastikan bahwa molekul telah dioptimasi geometrinya dan kemudian kimia model yang digunakan untuk perhitungan. Misalnya, siswa dapat menunjukkan bahwa ia akan menggunakan kimia model HF/6-31G untuk optimasi geometri, dan kimia model B3LYP/6-31G(p,d) untuk perhitungan akhir. Jika siswa tidak memiliki pemahaman dasar tentang kimia model, ia mungkin belum siap untuk terlibat dalam proyek penelitian kimia komputasi berskala besar.

23.5 Buku Catatan Kimia Komputasi:

Menyimpan buku catatan dalam penelitian kimia komputasi sama pentingnya dengan menyimpan buku catatan dalam program penelitian lainnya. Namun, terdapat beberapa perbedaan dalam cara seseorang mungkin menyimpan buku catatan dalam penelitian komputasi dibandingkan dengan di laboratorium basah. Dr. John Hanson dari University of Puget Sound telah mengembangkan model yang sangat baik untuk menyimpan buku catatan sains komputasi. Gambar 24.2 menunjukkan contoh halaman buku catatan kimia komputasi dengan label numerik:

1/10/03

51

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

CYCLOHEXANONE LUMO:
Axial- vs Equatorial-face selectivity in nucleophilic attack on the carbonyl.

Reference: Spartan '02 Windows Tutorial and User's Guide (Wavefunction 2001) pp 28-30.

Program: Spartan '02 for Windows (V. 1.0.2; May 29, 200)

Strategy: Map the LUMO onto an electron density surface and see where it is most intense.

Procedure:
Built cyclohexanone and minimized ~~wasd~~ with MMFF94 by using "Minimize".

Calculated "Equilibrium Geometry" at HF/3-21G(4f) level.

Save as "cyclohexanone_321G" (in Tutorial 1 folder)

CPU Time = Wall Time = 369 seconds on chemistry department's Inspiron 8200 (Dell) laptop.

Final E = -306.1916216 a.u. (Hartree)

Calculated and Displayed LUMO (Hvalue = 0.032)

notice small antibonding interactions
Basically H-antibonding
This lobe looks bigger than TOP one.

Gambar 23.2: Contoh buku catatan atas kebaikan Dr. John Hanson, University of Puget Sound,
<http://www2.ups.edu/faculty/hanson/c455.07/intro.htm>

1. Nomor halaman (wajib)
2. Tanggal (wajib)
3. Judul laboratorium atau proyek (wajib)
4. Gambar proyek (opsional): untuk sebagian besar laboratorium komputasi, gambar molekul dan/atau mekanisme reaksi berguna dan sesuai. Dalam kasus ini, gambar menunjukkan mekanisme serangan nukleofilik pada karbonil.
5. Referensi ke literatur (opsional, tetapi biasanya merupakan bagian dari buku catatan)
6. Program yang digunakan untuk melakukan perhitungan (wajib)
7. Pendekatan komputasi (wajib): pendekatan komputasi dicantumkan di sini sebagai strategi. Strategi bukanlah prosedur; sebaliknya, strategi mendeskripsikan rencana keseluruhan untuk proyek.
8. Prosedur (wajib): sebagaimana lazimnya, prosedur mendeskripsikan secara cukup rinci bagaimana perhitungan akan dilakukan.
9. Perhitungan (wajib): deskripsi kimia model yang digunakan dalam laboratorium. Sistem notasi yang baik adalah HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(p,d), dengan kimia model pertama mendeskripsikan bagaimana molekul dioptimasi, dan kimia model kedua mendeskripsikan bagaimana perhitungan dilakukan.
10. Berkas (wajib): bagian ini mencantumkan nama berkas untuk perhitungan.
11. Data dasar (wajib): bagian ini mencantumkan data primer untuk perhitungan, termasuk berapa lama run diperlukan (ditampilkan di sini sebagai waktu CPU dan wall time, atau waktu jam), serta energi akhir molekul.
12. Data (wajib): bagian ini dapat mencakup tabel data dan/atau gambar visualisasi. Misalnya, dalam buku catatan laboratorium ini, peneliti membuat sketsa orbital molekul dari molekul, yang mendeskripsikan interaksi MO.
13. Ringkasan (wajib): tidak disertakan dalam contoh ini, laboratorium seharusnya diakhiri dengan pernyataan ringkasan.

23.6 Menyajikan Hasil

Pada dasarnya terdapat tiga cara untuk menyajikan hasil proyek penelitian kimia komputasi:

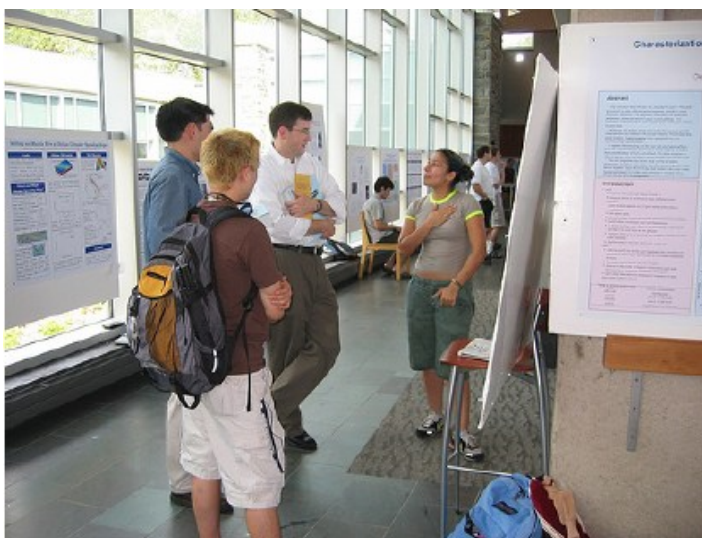
1. Poster
2. Abstrak laboratorium
3. Artikel bergaya jurnal

Masing-masing dijelaskan secara lebih rinci sebagai berikut.

23.6.1 Poster

Sebagian besar pendidik dan siswa akrab dengan pilihan ini. Poster dan sesi poster merupakan kegiatan umum bagi sebagian besar siswa yang pernah berpartisipasi dalam aktivitas sejenis pameran sains. Peneliti berpengalaman juga secara rutin membuat poster untuk menyajikan informasi. Poster biasanya dipasang pada

berbagai pertemuan ilmiah. Peneliti sering berdiri di dekat poster, menjelaskan penelitian ketika ilmuwan lain menelusuri area poster. Gambar 24.3 menunjukkan foto sesi poster ilmiah. Jarang sekali konferensi ilmiah tidak mensponsori setidaknya satu sesi poster!



Gambar 23.3: Sesi poster ilmiah. Gambar atas kebaikan Swarthmore College, <http://www.swarthmore.edu/NatSci/cpurri1/posteradvice.htm>

Dalam merancang poster untuk proyek kimia komputasi, seseorang mungkin atau mungkin tidak mengikuti pendekatan berbasis hipotesis yang lazim dijelaskan dalam sebagian besar bacaan tentang metode ilmiah. Poster kimia komputasi setidaknya harus memuat bagian-bagian berikut:

1. Abstrak
2. Tujuan Proyek
3. Latar Belakang Ilmiah
4. Pendekatan Komputasi
5. Data/Contoh Data
6. Hasil dan Diskusi
7. Referensi

23.6.2 Abstrak Laboratorium

Sebagian besar, jika tidak semua, artikel jurnal dimulai dengan abstrak singkat (250-300 kata) yang mendeskripsikan pekerjaan penelitian. Untuk proyek penelitian yang lebih kecil, seperti proyek kelas kecil atau proyek penelitian mandiri yang lebih pendek, penyajian hasil dalam bentuk abstrak jurnal merupakan alat yang sangat efektif. Siswa sering berkomentar bahwa lebih mudah menulis laporan lengkap daripada abstrak laboratorium yang lebih pendek!

Sebagai contoh, siswa dalam kelas kimia komputasi diberi proyek penelitian kecil berdurasi satu minggu untuk mengevaluasi metode teoretis, atau kimia model, mana yang mungkin memberikan nilai terbaik untuk

kalor pembentukan reaksi protonasi piridina¹. Contoh abstrak laboratorium untuk proyek ini ditampilkan di bawah:

Abstrak: Pemilihan metode teoretis dalam kimia komputasi merupakan pertimbangan kritis bagi praktisi kimia komputasi. Pemilihan metode teoretis dievaluasi sebagaimana diterapkan pada protonasi molekul piridina, suatu senyawa organik siklik mirip benzena yang mengandung satu atom nitrogen dalam cincin. Optimasi geometri dilakukan pada molekul piridina netral dan kation piridinium bermuatan positif, yaitu ketika sebuah proton terikat pada atom nitrogen. Optimasi dilakukan menggunakan dua metode semiempirik, AM1 dan PM3, dengan perangkat lunak MOPAC. Optimasi geometri juga dilakukan menggunakan fungsional hibrida teori fungsional kerapatan (DFT), B3LYP/6-31G(p,d), pada kedua spesies organik tersebut. Perhitungan energi titik tunggal dilakukan pada proton menggunakan AM1 dan PM3. Perbandingan kalor pembentukan untuk reaksi, yang dihitung menggunakan Hukum Hess, menunjukkan bahwa metode teoretis DFT secara signifikan lebih baik (-231,9557007 kcal/mol, atau galat 1,6% dibandingkan dengan nilai eksperimen sebesar -219,2 kcal/mol) daripada metode PM3 (-196,69071 kcal/mol, atau galat 5%) atau metode AM1 (-162,79073 kcal/mol, atau galat 10%).

Format dasar untuk abstrak laboratorium adalah sebagai berikut:

1. Tujuan: biasanya berupa deskripsi satu atau dua kalimat tentang tujuan proyek. Dalam contoh abstrak, penulis menjelaskan mengapa pekerjaan tersebut penting dan memberikan deskripsi umum tentang apa yang dievaluasi penelitian.
2. Pendekatan komputasi: penulis mendeskripsikan jenis perhitungan yang dilakukan, dalam kasus ini melalui optimasi geometri dan perhitungan energi titik tunggal menggunakan teknik semiempirik dan teori fungsional kerapatan (DFT) hibrida.
3. Contoh data: mengingat ukuran penelitian ini, abstrak tidak melaporkan contoh data. Untuk pekerjaan yang lebih besar, abstrak akan mencoba memberi pembaca gambaran tentang jenis data yang dikumpulkan dari komputasi.
4. Contoh hasil: sekali lagi, mengingat ukuran proyek ini, bagian hasil dalam abstrak melaporkan seluruh hasil akhir. Dalam proyek ini, penulis melaporkan kalor pembentukan reaksi akhir untuk ketiga metode teoretis dan perhitungan galat persen dari nilai eksperimen.
5. Kesimpulan: baris terakhir abstrak ini, yang juga memuat contoh hasil, menyatakan kesimpulan, yakni melaporkan bahwa DFT lebih baik daripada metode semiempirik AM1 atau PM3 untuk reaksi kimia khusus ini.

Dalam kelas yang dilaksanakan di North Carolina School of Science and Mathematics, siswa diwajibkan menyerahkan salinan buku catatan laboratorium dan abstrak akhir untuk semua laboratorium yang dilakukan. Biasanya, siswa menjalankan komputasi dalam tim yang terdiri atas dua atau tiga siswa, dapat berkolaborasi dan berkonsultasi satu sama lain mengenai analisis data, tetapi diwajibkan menulis abstrak laboratorium mereka sendiri. Praktik ini membantu memastikan bahwa setiap siswa belajar menulis dengan jelas dan ringkas.

23.6.3 Artikel Bergaya Jurnal

Untuk proyek kelas yang lebih besar, dan tentu saja untuk proyek penelitian mandiri, siswa diwajibkan menyiapkan artikel lengkap bergaya jurnal. Di North Carolina School of Science and Mathematics, siswa menggunakan Journal of Computational Chemistry sebagai model untuk artikel jurnal.

1. Judul: siswa perlu kreatif dalam menemukan judul yang secara tepat menangkap pekerjaan penelitian tanpa terlalu panjang. Kami menasihati siswa untuk menghindari judul seperti A Computational Study of
2. Penulis: di kelas, bagian ini memberi kami kesempatan untuk memperkenalkan kepada siswa gagasan tentang penulis pertama dan penulis kedua, suatu fenomena yang mudah-mudahan akan mereka alami pada jenjang sarjana, pascasarjana, dan profesional.
3. Institusi: penulis mencantumkan institusi mereka. Jika lebih dari satu institusi terlibat, urutannya mengikuti urutan kepenulisan.
4. Kata kunci: siswa diwajibkan mengidentifikasi 3-8 kata kunci yang paling baik menangkap fokus penelitian. Kami mendorong siswa melakukan ini terakhir.
5. Abstrak: abstrak mengikuti format yang sama sebagaimana dijelaskan di atas. Siswa didorong untuk menulis abstrak terakhir. Untuk ujian akhir dalam kelas kimia komputasi NCSSM, kami sering memberi siswa sebuah artikel dari Journal of Computational Chemistry dengan abstrak yang dihilangkan dan memberi mereka waktu 90 menit untuk membaca artikel tersebut serta menyiapkan abstrak yang sesuai untuk artikel itu.
6. Pendahuluan: dalam bagian ini, penulis menyajikan kimia dari penelitian. Tantangan dalam bagian ini adalah memberikan kepada pembaca informasi latar belakang yang cukup sehingga ia kemudian dapat membaca bagian artikel selanjutnya, tetapi tidak terlalu banyak informasi latar sehingga artikel menjadi panjang. Penulis siswa perlu mampu membuat beberapa asumsi tentang pembaca jurnal tempat artikel tersebut mungkin diajukan.
7. Pendekatan Komputasi: dalam bagian ini, penulis mendeskripsikan dengan cukup rinci jenis perhitungan yang dilakukan, kimia model yang dipilih (jika sesuai), dan alat perangkat lunak spesifik yang digunakan. Bagian ini harus memuat rincian yang cukup sehingga kimiawan komputasi lain secara wajar dapat menduplikasi pekerjaan tersebut. Sekali lagi, penulis siswa perlu membuat beberapa asumsi tentang apa yang sudah diketahui pembaca untuk dilakukan.
8. Hasil dan Diskusi: dalam bagian ini, penulis menyajikan sebagian besar, jika tidak seluruh, data. Data dapat disajikan dalam tabel data yang diberi label dan caption secara tepat serta dalam format grafik, dengan diskusi tertulis yang merujuk pada tabel data dan grafik tersebut. Untuk proyek yang lebih besar, siswa perlu membuat keputusan tentang seberapa banyak data yang akan dilaporkan dalam artikel.
9. Kesimpulan: bagian kesimpulan memberi penulis kesempatan untuk menyajikan analisisnya terhadap hasil data, dengan tujuan keseluruhan memberikan kepada pembaca pemahaman penting dan/atau berguna tentang pertanyaan yang dievaluasi. Penulis juga dapat menyarankan gagasan untuk evaluasi lebih lanjut berdasarkan hasil pekerjaan ini.
10. Ucapan terima kasih: penulis mengakui setiap mentor individual atau organisasi lain yang memberikan dukungan untuk pekerjaan tersebut. Untuk siswa di NCSSM, kami mewajibkan mereka untuk

23.7. Contoh Judul Proyek

mengakui dukungan pendanaan yang diberikan oleh Burroughs Wellcome Fund dan North Carolina Science, Mathematics and Technology Center dengan notasi berikut pada bagian Ucapan Terima Kasih:

Penghargaan juga disampaikan kepada Burroughs Wellcome Fund dan North Carolina Science, Mathematics and Technology Center atas dukungan pendanaan mereka untuk North Carolina High School Computational Server.

Peneliti siswa yang menggunakan server kimia komputasi Global Grid Exchange akan melakukan hal serupa, dengan menggunakan pernyataan terima kasih sebagai berikut:

Penghargaan juga disampaikan kepada Global Grid Exchange, Parabon Computation, dan Cisco atas dukungan pendanaan mereka untuk Computational Chemistry Server for Pre-College Students.

Jenis persyaratan seperti ini membantu siswa memahami peran lembaga pendanaan yang mendukung sains dan penelitian ilmiah.

11. Referensi: mempelajari cara menyiapkan bagian referensi dengan benar merupakan keterampilan penting bagi penulis siswa. Spesialis media sekolah sering dapat membantu aspek ini. Untuk artikel kimia komputasi, siswa harus mengutip penggunaan paket perangkat lunak, server, dan sebagainya yang spesifik. Format sitasi standar digunakan untuk entitas-entitas ini. Pembaca dianjurkan melihat contoh artikel jurnal yang ditulis untuk praktikum protonasi piridina, yang terdapat pada situs web ini, sebagai contoh cara mengutip WebMO, North Carolina High School Computational Chemistry server, dan berbagai perangkat lunak.

23.7 Contoh Judul Proyek

Berikut ini adalah daftar judul proyek untuk berbagai proyek penelitian rancangan siswa yang dilaksanakan selama beberapa tahun terakhir.

- Keadaan transisi molekul kreatina selama dehidrasi
- Reaksi Diels-Alder
- Perbandingan kemanisan relatif dengan sifat molekuler pemanis buatan dan alami
- Studi komparatif: Sarin dan VX
- Apakah ada keadaan transisi untuk penyisipan etilena ke dalam katalis Ziegler-Natta?
- Analisis Gaussian94 terhadap C60
- Studi animasi GAMESS terhadap LiH
- Studi keadaan transisi reaksi Diels-Alder
- Studi keadaan transisi molekul kokaina
- Kebasaan amina
- Perbandingan sifat ikatan serotonin dan asam lisergat
- Studi analisis konformasi n-butana
- Studi keadaan transisi ATP

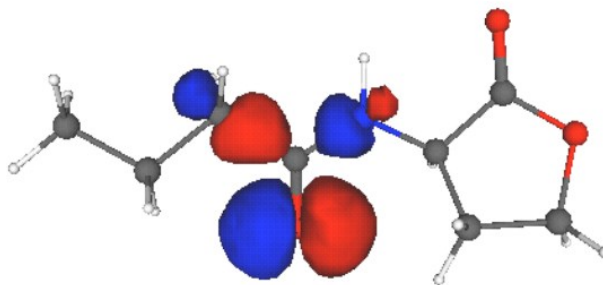
- Pemindaian energi potensial suatu ester menggunakan Gaussian94

Bab 24



Riset Kimia Komputasi

Riset Kimia Komputasi



Isi

- Memilih masalah penelitian
- Mengajukan akun riset
- Memilih kimia model
- Buku catatan kimia komputasi
- Menyajikan hasil
- Contoh judul proyek



Transition Sta

Memilih Masalah Penelitian



• Tantangan:

- Memilih proyek yang sesuai dengan situasi penelitian
 - Kesesuaian didefinisikan
 - Dapat dikerjakan dalam jumlah waktu yang tersedia
 - Sesuai dengan kemampuan kognitif dan pengalaman peneliti siswa
 - Sesuai dengan batas sumber daya yang tersedia
 - » Perangkat lunak, batas pekerjaan, sumber daya lain

Pertanyaan Pemandu Riset



- **Bidang kimia apa yang paling menarik?**

- Kimia organik
 - Struktur dan mekanisme
- Kimia medisinal
 - Perbandingan energi obat-obat unggulan
- Kimia lingkungan
 - Laju degradasi radikal hidroksil di atmosfer
- Kimia anorganik
 - Keadaan eksitasi kompleks koordinasi
- Kimia reaksi
 - Prediksi kinetika, termodinamika, keadaan transisi

Pertanyaan Pemandu Riset



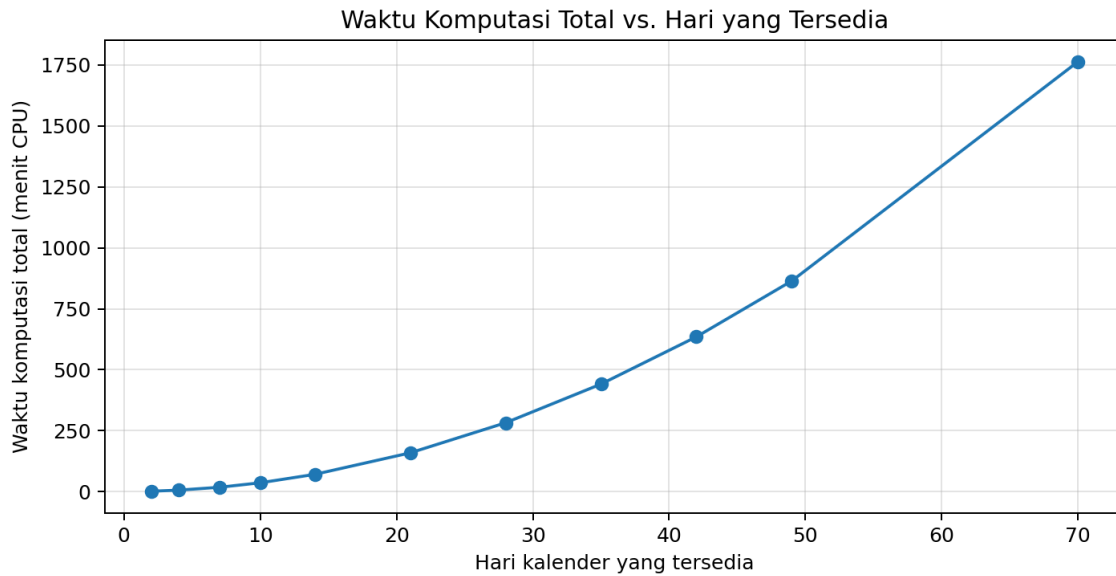
- **Sumber daya apa yang Anda miliki?**

- Perangkat lunak
 - Server kimia komputasi tidak dapat melakukan pelipatan/docking protein, struktur kristal, dan sebagainya.
- Batas waktu pekerjaan
 - Sumber daya komputasi tidak tak terbatas
- Mentor
 - Apakah tersedia sumber daya intelektual, yaitu orang-orang pintar?
 - Mentor universitas, mentor daring, pendidik lokal, dan sebagainya.



- Berapa banyak waktu yang Anda miliki?

Jumlah waktu tersedia (hari kalender)	Jumlah pekerjaan	Lama per pekerjaan (menit)	Total waktu komputasi (menit CPU)	Total waktu komputasi (jam CPU)
2	2	0,6	1,4	0,0
4	5	1,2	5,8	0,1
7	8	2,1	17,6	0,3
10	12	3,0	36,0	0,6
14	17	4,2	70,6	1,2
21	25	6,3	158,8	2,6
28	34	8,4	282,2	4,7
35	42	10,5	441,0	7,4
42	50	12,6	635,0	10,6
49	59	14,7	864,4	14,4
70	84	21,0	1764,0	29,4



Pertanyaan Pemandu Riset

- **Apakah ada kategori komputasi tertentu yang paling menarik?**

- Struktur:

- Optimasi geometri berdasarkan kimia model
- Perbandingan hasil komputasi dengan hasil eksperimen
- Geometri keadaan transisi

- Sifat:

- Penentuan spektrum
- Perhitungan deskriptor kuantum (QSPR)

– Aktivitas:

- Mekanisme reaksi
- Masalah bertipe QSAR

Mengajukan Akun Riset



• Dunia nyata:

- Peneliti mengajukan permohonan waktu komputasi pada mesin besar
- Bagaimana? Dengan menyerahkan proposal penelitian

• Peneliti siswa:

- Juga diwajibkan menyerahkan proposal penelitian
- Dilakukan secara daring melalui formulir daring

• Komponen:

- Judul makalah
- Abstrak makalah (250-300 kata)
- Kebutuhan perangkat lunak
- Batas waktu per pekerjaan
- Total waktu CPU
- Nama guru/mentor

Memilih Kimia Model



• Tujuan

• Proyek riset kelas

– Pilih kimia model paling sederhana yang menghasilkan data yang diperlukan untuk menjawab pertanyaan riset

• **Kompromi**

– Akurasi komputasi vs. waktu komputasi (pengelolaan sumber daya)

– Semiempiris biasanya memadai

– AM1 atau PM3

– Himpunan basis yang lebih kecil memadai

– STO-3G

– 3-21G

• **Riset mandiri**

– Himpunan basis 6-31G untuk perhitungan akhir

– Dapat melakukan perhitungan pendahuluan dengan himpunan basis yang lebih kecil



Buku Catatan Kimia Komputasi

• **Bagian-bagian**

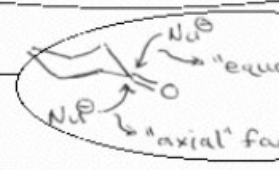
1. Nomor halaman
2. Tanggal
3. Judul proyek
4. Gambar proyek
5. Referensi ke literatur
6. Program yang digunakan dalam perhitungan
7. Pendekatan komputasi
8. Prosedur
9. Jenis perhitungan
10. Nama file
11. Hasil data dasar
12. Data
13. Ringkasan

3

CYCLOHEXANONE LUMO:
Axial- vs. Equatorial-face select
nucleophilic attack on the

3

4



Reference: Spartan '02 Window
User's Guide (Wavefunction 2

Program: Spartan '02 for Window

Strategy: Map the LUMO onto an
surface and see where

Procedure:
Built cyclohexanone and minim
MMFF94 by using "Minimize".

Calculated "Equilibrium Geom
level).

Saved as "cyclohexanone_32

CPU Time = Wall Time = 31.9 se
department's Inspiron 8200 (D

Final E = -306.1916216 a.u

Menyajikan Hasil

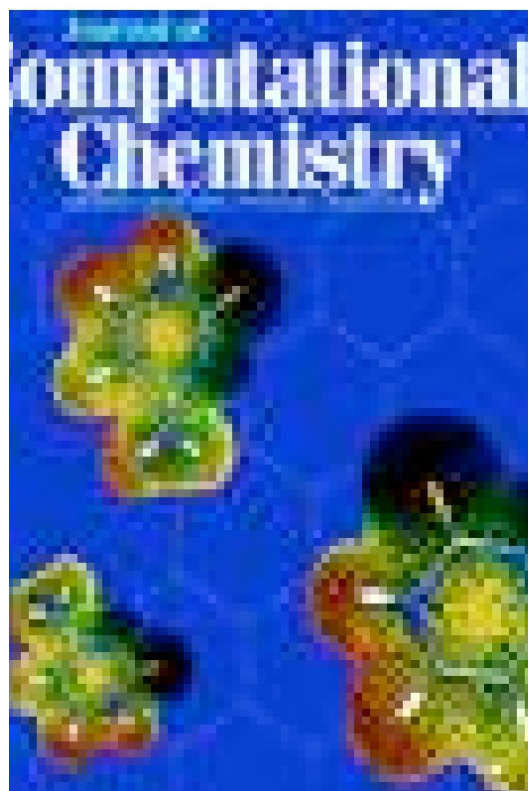


- **Tiga metode:**

- Poster
- Abstrak laboratorium
- Artikel bertipe jurnal

- **Akan datang**

- Student Journal of Computational Chemistry

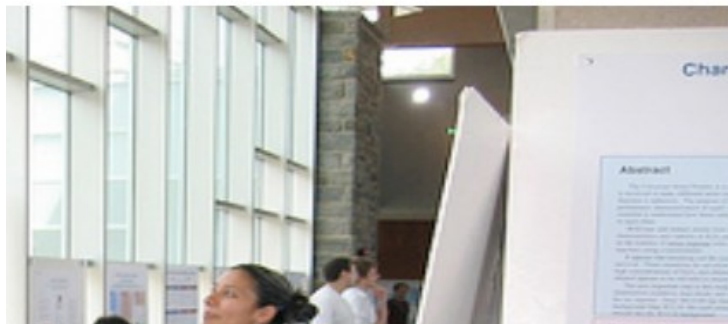


Poster

- **Format standar pada pertemuan profesional ilmiah**
- **Dapat menggunakan papan pajang karton lipat tiga standar**
- **Diformat dengan PowerPoint - sekitar \$150 di Kinkos untuk pencetakan**



1 cardboard display ~\$150 at Kinkos



Abstrak Laboratorium



- **Memuat bagian-bagian dasar riset**

- Tujuan
- Pendekatan komputasi
- Contoh data
- Contoh hasil
- Kesimpulan

- **Biasanya 250-350 kata**

f a theoretical method in computational
the computational chemistry practition
s evaluated as applied to the protonation
e cyclic organic compound containing a
stry optimizations are performed on both
positively charged pyridinium cation, w
atom. The optimizations are performed
l and PM3, using the MOPAC software
rformed using a density functional theo
G(p,d) on both of the organics. Single
ed on the proton using AM1 and PM3.
r the reaction, calculated using Hess' L
hod is significantly better (1.6% error as
than that of the PM3 method (5% error)

Artikel Bertipe Jurnal



- **Panjang: 3-10 halaman**

- **Pendahuluan**

- **Isi**
 - Judul
 - Penulis
 - Institusi
 - Kata kunci
 - Abstrak
 - **Pendekatan komputasi**
 - **Hasil dan pembahasan**
 - **Kesimpulan**
 - **Ucapan terima kasih**
 - **Referensi**
-

Contoh Judul Proyek



- **Simetri dalam superkonduktor**
 - **Keadaan transisi molekul kreatina selama dehidrasi**
 - **Reaksi Diels-Alder**
 - **Perbandingan kemanisan relatif dengan sifat molekuler pemanis buatan dan alami**
 - **Studi komparatif: Sarin dan VX**
 - **Apakah ada keadaan transisi untuk penyisipan etilena ke dalam katalis Ziegler-Natta?**
 - **Analisis Gaussian94 terhadap C60**
 - **Pemindaian energi potensial suatu ester menggunakan Gaussian94**
 - **Studi animasi GAMESS terhadap LiH**
 - **Studi keadaan transisi reaksi Diels-Alder**
 - **Studi keadaan transisi molekul kokaina**
 - **Kebasaan amina**
 - **Perbandingan sifat ikatan serotonin dan asam lisergat**
 - **Studi analisis konformasi n-butana**
 - **Studi keadaan transisi ATP**
-

Penentuan Pilihan Metode Teoretis untuk Sistem Piridina / Piridina Terprotonasi

R. Gotwals

North Carolina School of Science and Mathematics, Durham, NC

Diterima 3 April 2007; Disetujui 26 April 2007

Diterbitkan secara daring pada Comp Chem Moodle (moodle.ncssm.edu)

Abstrak: Pemilihan metode teoretis dalam kimia komputasi merupakan pertimbangan kritis bagi praktisi kimia komputasi. Pemilihan metode teoretis dievaluasi sebagaimana diterapkan pada protonasi molekul piridina, suatu senyawa organik siklik mirip benzena yang mengandung satu atom nitrogen di dalam cincin. Optimasi geometri dilakukan terhadap molekul piridina netral dan kation piridinium bermuatan positif, ketika sebuah proton terikat pada atom nitrogen. Optimasi dilakukan menggunakan dua metode semiempiris, AM1 dan PM3, dengan perangkat lunak MOPAC. Optimasi geometri juga dilakukan menggunakan fungsional hibrida teori fungsional kerapatan (DFT), yaitu B3LYP/6-31G(p,d), terhadap kedua senyawa organik tersebut. Perhitungan energi titik tunggal dilakukan terhadap proton menggunakan AM1 dan PM3. Perbandingan kalor pembentukan untuk reaksi, yang dihitung menggunakan Hukum Hess, menunjukkan bahwa metode teoretis DFT secara signifikan lebih baik (galat 1,6% dibandingkan nilai eksperimen) daripada metode PM3 (galat 5%) atau metode AM1 (galat 10%).

Kata kunci: metode teoretis, kimia model, piridina, piridinium, protonasi, kalor pembentukan

Pendahuluan

Salah satu keputusan paling kritis yang harus dibuat oleh praktisi kimia komputasi adalah memilih metode teoretis yang paling sesuai. Kimiawan harus memutuskan metode teoretis mana yang paling cocok untuk masalah yang akan diselesaikan, akurasi data yang diperlukan untuk menjawab pertanyaan penelitian, dan sumber daya komputasi (perangkat lunak dan waktu komputasi) yang tersedia untuk melaksanakan perhitungan.

Sebagian besar kimiawan komputasi memiliki pengetahuan dan sumber daya untuk memilih salah satu dari empat metode: 1) mekanika molekuler/dinamika molekuler; 2) metode semiempiris; 3) metode ab initio; dan 4) metode teori fungsional kerapatan (DFT). Keempat bidang ini mewakili, dalam pengertian paling luas, empat

Pemilihan metode teoretis juga disebut kimia model. Dalam memilih kimia model, seseorang mendeskripsikan bentuk spesifik dari metode teoretis tingkat luas. Misalnya, dalam kategori metode kuantum ab initio, seseorang dapat memilih berbagai metode, seperti Hartree-Fock, Moller-Plessett, atau salah satu metode Configuration Interaction (CI). Metode-metode ini biasanya dirujuk ketika mendeskripsikan kimia model dengan akronim yang diterima secara umum, seperti HF, MP2, atau CIS.

Deskripsi kimia model, khususnya untuk metode kuantum (ab initio dan DFT), juga mencakup notasi himpunan basis yang digunakan dalam perhitungan. Himpunan basis merepresentasikan himpunan angka yang digunakan untuk memulai penentuan fungsi gelombang, yang kemudian

tingkat teori atau metode teoretis yang dapat diterapkan pada masalah riset kimia komputasi apa pun. Pemilihan metode teoretis sering didasarkan pada pertimbangan logistik seperti jumlah waktu yang dimiliki untuk melaksanakan perhitungan, jumlah sumber daya komputasi yang tersedia, kebutuhan untuk berbagi sumber daya dengan peneliti lain, dan ukuran molekul. Sebagai contoh butir terakhir, kebijaksanaan praktis yang umum menyatakan bahwa teknik kimia kuantum ab initio pada umumnya terbatas pada molekul yang berukuran kurang dari 100 atom. Jumlah praktis untuk perhitungan ab initio cenderung lebih dekat ke 50 atom atau kurang.

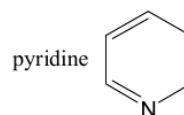
menentukan orbital atom (AO) dan, dengan menggunakan pendekatan kombinasi linear orbital atom (LCAO), orbital molekul (MO). Sebagai aturan umum, semakin besar himpunan basis, semakin akurat hasil perhitungan (dan juga semakin banyak waktu komputasi yang diperlukan untuk melakukan perhitungan tersebut!).

Dalam mendeskripsikan kimia model, digunakan format standar. Tingkat teori dan himpunan basis yang digunakan untuk memastikan bahwa molekul telah dioptimasi secara geometris dilaporkan terlebih dahulu, kemudian tingkat teori yang digunakan untuk melakukan perhitungan dilaporkan (dipisahkan dengan tanda ganda //). Misalnya, jika sebuah molekul telah dioptimasi secara geometris menggunakan tingkat teori Hartree-Fock dengan himpunan basis STO-3G, kemudian perhitungan dilakukan dengan tingkat teori Hartree-Fock dan himpunan basis 6-31G(p,d), maka perhitungan tersebut akan dideskripsikan sebagai berikut:

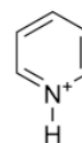
HF/STO-3G//HF/6-31(p,d)

Pemilihan metode teoretis, atau kimia model, sangat menarik bagi praktisi komputasi. Ketika semakin banyak metode dikembangkan dan semakin banyak pengalaman diperoleh dalam penggunaan berbagai metode teoretis, kemampuan kita untuk memilih metode yang tepat untuk masalah yang tepat juga akan meningkat. Minat kami di sini adalah mengevaluasi kimia model optimal untuk mempelajari protonasi struktur cincin organik. Sebagai struktur organik model,

Struktur molekul piridina ditunjukkan di bawah ini:



a protonated version of this molecule, known as a pyridinium cation, adds a hydrogen to the nitrogen atom, with a subsequent increase in charge of the molecule to a cation (positively charged ion):



Versi terprotonasi dari molekul ini, yang dikenal sebagai kation piridinium, menambahkan hidrogen pada atom nitrogen, dengan peningkatan muatan molekul menjadi kation (ion bermuatan positif).

Setelah dibangun, setiap molekul dioptimasi menggunakan paket mekanika molekuler "comprehensive cleanup" yang terdapat dalam editor molekul WebMO. Setelah optimasi kasar ini, piridina dan piridina terprotonasi dioptimasi dengan MOPAC³, suatu paket perangkat lunak

kami memilih piridina, struktur cincin mirip benzena yang memiliki atom nitrogen tersubstitusi, menggantikan salah satu karbon di dalam cincin. Seperti benzena, piridina memiliki struktur ikatan rangkap berselang-seling yang mencerminkan resonansi molekul. Dalam penelitian ini, kami memodelkan protonasi nitrogen, dengan tujuan menentukan perubahan kalor pembentukan (ΔH_f). Kalor pembentukan reaksi akan dihitung menggunakan Hukum Hess:

$$\Delta H_f_{rxn} = \sum \Delta H_f_{products} - \sum \Delta H_f_{reactants} \quad (1)$$

Pendekatan Komputasi

Dengan menggunakan pembangun editor molekul WebMO¹ pada North Carolina High School Computational Chemistry Server², molekul piridina, piridina terprotonasi, dan sebuah proton (H⁺) dibangun.

semiempiris. Masing-masing dari dua molekul dioptimasi tiga kali dari bangunan awal yang diikuti oleh comprehensive cleanup. Optimasi pertama dilakukan menggunakan MOPAC dengan himpunan basis AM1. Optimasi kedua dilakukan dengan MOPAC menggunakan himpunan basis PM3. Akhirnya, optimasi ketiga dilakukan menggunakan Gaussian 03⁴ dengan kimia model teori fungsional kerapatan (DFT) hibrida, khususnya kimia model B3LYP/6-31G(p,d). Selain itu, sebuah proton (H⁺) dibangun. Dengan menggunakan MOPAC, energi titik tunggal (energi molekul) dihitung menggunakan himpunan basis AM1 dan PM3.

Hasil dan Pembahasan

Untuk perhitungan MOPAC, semua energi dilaporkan sebagai kalor pembentukan dengan satuan kilokalori per mol (kcal/mol). Perhitungan DFT menghasilkan energi yang dilaporkan dalam satuan hartree (Eh). Nilai energi ini dikonversi ke satuan energi kcal/mol menggunakan faktor konversi 1 Eh = 627,51 kcal/mol. Hasil data ditunjukkan pada Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Hasil Komputasi

Molekul	AM1 (kcal/mol)	PM3 (kcal/mol)	B3LYP/6-31G(d) (Hartree)
Piridina	32,03855	30,3634	-248,2849731
Terprotonasi	194,16282	187,26355	-248,6569778
Proton	314,915	353,58586	1,481
ΔH_f	-162,79073	-196,69071	-231,9557007
Galat persen	25,73%	10,27%	5,82%
Eksperiment	-219,2	kcal/mol	

Ucapan Terima Kasih

Penulis berterima kasih kepada Dr. Clyde Metz dari College of Charleston, SC, dan Dr. Shawn Sendlinger dari North Carolina Central University atas bantuan dalam pekerjaan ini. Penghargaan juga disampaikan kepada Burroughs Wellcome Fund dan North Carolina Science, Mathematics and Technology Center atas dukungan pendanaan mereka untuk North Carolina High School Computational Chemistry Server.

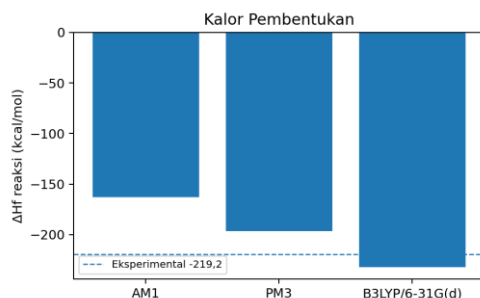
Referensi

- Schmidt, J.R.; Polik, W.F. WebMO Pro, version 7.0; WebMO LLC: Holland, MI,

Nilai proton untuk perhitungan DFT diperoleh dari literatur⁵. ΔH_f keseluruhan untuk reaksi dihitung menggunakan Hukum Hess (Persamaan 1), berdasarkan reaksi:

Piridina terprotonasi \rightarrow Piridina + H⁺

Gambar 1.1 menunjukkan perbandingan ΔH_f untuk ketiga metode teoretis.



Gambar 1.1. ΔH_f untuk metode

Penentuan galat persen untuk ketiga metode dihitung menggunakan nilai eksperimen $-219,2$ kcal/mol untuk kalor pembentukan reaksi. Perhitungan galat persen dilaporkan dalam Tabel 1.1.

Kesimpulan

Berdasarkan data dan analisis data, hasil menunjukkan bahwa metode teoretis kimia kuantum yang lebih kuat - khususnya pilihan fungsional hibrida DFT - memberikan peningkatan signifikan dalam akurasi ΔH_f untuk protonasi piridina. Kedua metode semiempiris yang menggunakan himpunan basis AM1 dan PM3 menghasilkan penentuan galat persen lebih besar dari 10% (masing-masing 25,73% dan 10,27%). Oleh karena itu, dapat dinyatakan bahwa pilihan metode teoretis hibrida DFT merupakan pilihan paling unggul untuk metode protonasi organik. Studi lebih lanjut pada gugus organik lain untuk memperkuat temuan ini sedang dilakukan.

USA, 2007; tersedia dari <http://www.webmo.net> (diakses April 2007).

- The North Carolina High School Computational Chemistry Server, <http://chemistry.ncssm.edu> (diakses April 2007).
- MOPAC Version 7.00, J. J. P. Stewart, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan.
- Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- JC Traeger, RG McLoughlin J.Am.Chem.Soc, 103, 3647-3652 (1981).

DAFTAR PUSTAKA

3DChem.com. (t.t.). *3D Molecular Structures Database*. 3DChem.com.

Bumpus, J. A., Lewis, A., Stotts, C., & Cramer, C. J. (2007). Characterization of high explosives and other energetic compounds by computational chemistry and molecular modeling. *Journal of Chemical Education*, 84(2), 329–332. DOI: 10.1021/ed084p329.

Collins, F. S. (2006). *The Language of God: A Scientist Presents Evidence for Belief*. New York: Free Press.

Computational Chemistry for Chemistry Educators. (t.t.). *Computational Chemistry for Chemistry Educators Resources*. ComputationalScience.org.

Environmental Molecular Sciences Laboratory. (t.t.). *Gaussian Basis Set Order Form*. Pacific Northwest National Laboratory.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., & Pople, J. A. (2004). *Gaussian 03, Revision C.02*. Wallingford, CT: Gaussian, Inc.

Global Grid Exchange, Paragon Computation, & Cisco. (t.t.). *Computational Chemistry Server for Pre-College Students*. Global Grid Exchange.

Gotwals, R. R., & Sendlinger, S. C. (2007). *Computational Chemistry for Chemistry Educators*. Durham, NC: North Carolina School of Science and Mathematics.

Hanson, J. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. University of Puget Sound.

Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.

MathMol. (t.t.). *MathMol Molecular Library*. New York University.

National Institute of Standards and Technology. (t.t.). *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology.

National Institute of Standards and Technology. (t.t.). *Experimental and Computational Thermochemistry Data in the Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology.

North Carolina School of Science and Mathematics. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. Durham, NC: North Carolina School of Science and Mathematics.

North Carolina School of Science and Mathematics. (t.t.). *North Carolina High School Computational Chemistry Server*. Durham, NC: North

GLOSARIUM

Huruf	Istilah	Definisi Singkat	Penjelasan Kontekstual dalam Buku	Padanan Istilah Asing
A	Ab initio	Metode kimia kuantum yang menghitung sifat molekul dari prinsip dasar tanpa parameter empiris utama.	Dalam buku ini, ab initio digunakan untuk menjelaskan pendekatan struktur elektronik berbasis persamaan Schrödinger dan mekanika kuantum.	<i>Ab initio method</i>
A	Algoritma	Langkah matematis atau prosedur komputasi untuk menyelesaikan suatu masalah.	Algoritma menjadi jembatan antara persoalan kimia dan program komputer yang menjalankan perhitungan.	<i>Algorithm</i>
A	Aplikasi	Masalah ilmiah tertentu yang hendak diselesaikan dengan pendekatan komputasi.	Dalam kerangka sains komputasi, aplikasi dapat berupa pemodelan molekul, struktur elektronik, atau prediksi sifat kimia.	<i>Application</i>
A	Arsitektur Komputasi	Gabungan perangkat keras dan perangkat lunak yang digunakan untuk menjalankan perhitungan.	Buku ini menempatkan arsitektur sebagai salah satu unsur utama dalam hubungan aplikasi–algoritma–arsitektur.	<i>Computational architecture</i>
B	Basis Set	Kumpulan fungsi matematika yang digunakan untuk merepresentasikan orbital atom atau orbital molekul.	Basis set menentukan tingkat ketelitian dan biaya komputasi dalam perhitungan struktur elektronik.	<i>Basis set</i>
B	B3LYP	Salah satu fungsional DFT hibrida yang banyak digunakan dalam kimia komputasi.	Digunakan sebagai contoh metode populer untuk menghitung energi, geometri, dan sifat molekul.	<i>Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr functional</i>
B	Bilangan Gelombang	Besaran yang menyatakan jumlah gelombang per satuan panjang.	Relevan dalam pembahasan spektra IR dan frekuensi vibrasi molekul.	<i>Wavenumber</i>
B	Buku Catatan Komputasi	Catatan sistematis yang berisi rancangan, parameter, hasil, dan interpretasi pekerjaan komputasi.	Buku ini menekankan pentingnya pencatatan proses riset agar perhitungan dapat ditelusuri dan direplikasi.	<i>Computational chemistry notebook</i>

C	Computational Chemistry	Cabang kimia yang menggunakan komputer untuk mempelajari struktur, sifat, energi, dan reaktivitas sistem kimia.	Istilah ini menjadi inti buku dan dipadankan dengan kimia komputasi atau pemodelan molekul.	<i>Computational chemistry</i>
C	Computational Science	Pendekatan ilmiah yang menggunakan matematika, algoritma, dan komputer untuk memecahkan masalah kompleks.	Buku ini menjelaskan kimia komputasi sebagai bagian khusus dari sains komputasi.	<i>Computational science</i>
C	Convergence	Kondisi ketika proses iteratif mencapai hasil yang stabil sesuai kriteria tertentu.	Dalam pemodelan molekul, konvergensi penting pada optimasi geometri dan perhitungan struktur elektronik.	<i>Convergence</i>
C	Coordinate Scan	Perhitungan dengan mengubah koordinat tertentu secara bertahap untuk melihat perubahan energi.	Digunakan untuk mempelajari permukaan energi potensial, rotasi ikatan, atau jalur reaksi sederhana.	<i>Coordinate scan</i>
D	DFT	Metode mekanika kuantum yang menggunakan kerapatan elektron sebagai dasar utama perhitungan.	Buku ini membahas DFT sebagai metode modern yang efisien untuk studi molekul.	<i>Density Functional Theory</i>
D	Determinasi Struktur Elektronik	Perhitungan untuk menentukan distribusi dan perilaku elektron dalam atom atau molekul.	Menjadi fokus utama kimia komputasi kuantum dalam buku ini.	<i>Electronic structure determination</i>
D	Diagram Energi Aktivasi	Diagram yang menunjukkan perubahan energi sepanjang jalur reaksi.	Dipakai untuk memahami keadaan transisi, energi aktivasi, dan mekanisme reaksi.	<i>Activation energy diagram</i>
D	Dihedral	Sudut antara dua bidang yang dibentuk oleh empat atom berurutan.	Digunakan dalam deskripsi geometri molekul, konformasi, dan rotasi ikatan.	<i>Dihedral angle</i>
E	Energi Aktivasi	Energi minimum yang diperlukan agar reaksi kimia berlangsung.	Dalam pemodelan reaksi, energi aktivasi diperkirakan dari selisih energi reaktan dan keadaan transisi.	<i>Activation energy</i>
E	Energi Elektronik	Energi yang berasal dari perilaku elektron dalam medan inti atom.	Menjadi hasil penting dalam perhitungan ab	<i>Electronic energy</i>

			initio, semiempirik, dan DFT.	
E	Energi Potensial	Energi yang bergantung pada susunan atom atau konfigurasi sistem.	Menjadi dasar pembahasan permukaan energi potensial dan optimasi geometri.	<i>Potential energy</i>
E	Entalpi	Fungsi termodinamika yang berkaitan dengan kandungan panas suatu sistem pada tekanan tetap.	Dibahas dalam konteks perhitungan sifat termodinamika molekul.	<i>Enthalpy</i>
F	Fock Matrix	Matriks dalam metode Hartree–Fock yang merepresentasikan operator energi elektron efektif.	Berkaitan dengan penyelesaian persamaan struktur elektronik secara iteratif.	<i>Fock matrix</i>
F	Frekuensi Vibrasi	Frekuensi getaran atom-atom dalam molekul.	Digunakan untuk mengidentifikasi mode vibrasi, spektrum IR, dan kestabilan struktur hasil optimasi.	<i>Vibrational frequency</i>
F	Fungsional	Fungsi dari suatu fungsi, terutama dalam DFT.	Dalam DFT, fungsional digunakan untuk menghubungkan kerapatan elektron dengan energi sistem.	<i>Functional</i>
F	Frontier Orbitals	Orbital molekul terluar yang paling berperan dalam reaktivitas kimia.	Biasanya mencakup HOMO dan LUMO untuk menafsirkan reaktivitas molekul.	<i>Frontier molecular orbitals</i>
G	GAMESS	Paket perangkat lunak kimia komputasi untuk perhitungan struktur elektronik.	Buku ini membahas GAMESS sebagai salah satu mesin komputasi yang dapat digunakan melalui antarmuka WebMO.	<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>
G	Gaussian	Perangkat lunak kimia komputasi populer untuk perhitungan kuantum molekul.	Disebut sebagai salah satu paket perangkat lunak yang banyak digunakan dalam pemodelan molekul.	<i>Gaussian software</i>
G	Geometri Molekul	Susunan ruang atom-atom dalam suatu molekul.	Menjadi salah satu informasi utama yang dihitung melalui pemodelan molekul.	<i>Molecular geometry</i>
G	Grand Challenge Problem	Masalah ilmiah besar yang kompleks dan berdampak luas bagi	Buku ini menjelaskan bahwa banyak masalah besar kimia, biologi,	<i>Grand Challenge problem</i>

		ilmu pengetahuan atau masyarakat.	lingkungan, dan energi membutuhkan pendekatan komputasi.	
H	Hamiltonian	Operator matematika yang menyatakan energi total sistem kuantum.	Dalam buku ini, Hamiltonian muncul dalam persamaan Schrödinger untuk menjelaskan perilaku elektron.	<i>Hamiltonian operator</i>
H	Hartree–Fock	Metode ab initio yang menghitung fungsi gelombang elektron dengan pendekatan medan rata-rata.	Menjadi salah satu metode dasar dalam kimia kuantum komputasi.	<i>Hartree–Fock method</i>
H	Hessian	Matriks turunan kedua energi terhadap koordinat atom.	Digunakan dalam perhitungan frekuensi vibrasi dan analisis kestabilan struktur.	<i>Hessian matrix</i>
H	HOMO	Orbital molekul terisi dengan energi tertinggi.	HOMO digunakan untuk memperkirakan kecenderungan molekul menyumbangkan elektron.	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
I	Input File	Berkas yang memuat instruksi perhitungan, struktur molekul, metode, basis set, dan parameter lain.	Dalam penggunaan perangkat lunak seperti GAMESS atau MOPAC, input file menentukan jenis pekerjaan komputasi.	<i>Input file</i>
I	IR Spectrum	Spektrum inframerah yang muncul akibat transisi vibrasi molekul.	Buku ini membahas spektrum IR sebagai salah satu hasil yang dapat diprediksi melalui perhitungan frekuensi vibrasi.	<i>Infrared spectrum</i>
I	Iterasi	Pengulangan langkah perhitungan untuk mendekati solusi yang stabil.	Banyak prosedur kimia komputasi, seperti SCF dan optimasi geometri, bekerja secara iteratif.	<i>Iteration</i>
I	Ikatan Kimia	Interaksi yang menghubungkan atom-atom dalam molekul.	Dalam pemodelan molekul, ikatan ditinjau melalui panjang ikatan, energi, orbital, dan distribusi elektron.	<i>Chemical bond</i>
J	Jalur Reaksi	Urutan perubahan struktur dari reaktan menuju produk.	Digunakan untuk menganalisis mekanisme reaksi, keadaan transisi, dan energi aktivasi.	<i>Reaction path</i>

J	Job Komputasi	Satu pekerjaan perhitungan yang dijalankan pada perangkat lunak kimia komputasi.	Buku ini menggunakan istilah job untuk perhitungan seperti energi titik tunggal, optimasi geometri, atau frekuensi.	<i>Computational job</i>
J	Journal-Type Article	Format penyajian hasil penelitian seperti artikel jurnal ilmiah.	Buku ini memperkenalkan penyajian hasil komputasi dalam bentuk poster, abstrak laboratorium, dan artikel bergaya jurnal.	<i>Journal-type article</i>
J	Jmol/JSmol	Perangkat visualisasi molekul berbasis Java atau web.	Relevan sebagai alat bantu untuk menampilkan struktur molekul secara interaktif dalam pembelajaran.	<i>Jmol/JSmol molecular viewer</i>
K	Keadaan Transisi	Struktur berenergi tinggi di puncak jalur reaksi antara reaktan dan produk.	Digunakan untuk menjelaskan energi aktivasi dan mekanisme reaksi dalam studi komputasi.	<i>Transition state</i>
K	Kerapatan Elektron	Distribusi probabilitas elektron dalam ruang di sekitar inti atom.	Menjadi konsep utama dalam DFT dan visualisasi sifat molekul.	<i>Electron density</i>
K	Kimia Komputasi	Bidang kimia yang menggunakan model matematika dan komputer untuk mempelajari sistem kimia.	Merupakan tema utama buku dan dipakai untuk membantu guru memahami konsep kimia secara visual dan prediktif.	<i>Computational chemistry</i>
K	Korelasi Elektron	Pengaruh gerak saling terkait antarelektron yang tidak sepenuhnya ditangkap oleh pendekatan medan rata-rata.	Buku ini menghubungkan korelasi elektron dengan tingkat akurasi metode kuantum.	<i>Electron correlation</i>
L	LUMO	Orbital molekul kosong dengan energi terendah.	LUMO digunakan untuk memperkirakan kecenderungan molekul menerima elektron.	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
L	Lab Abstract	Ringkasan singkat hasil kegiatan laboratorium atau riset.	Buku ini menyebut abstrak laboratorium sebagai salah satu bentuk penyajian hasil penelitian komputasi.	<i>Laboratory abstract</i>

L	Lennard-Jones Potential	Fungsi potensial untuk menggambarkan interaksi tarik-menarik dan tolak-menolak antarpartikel netral.	Relevan dalam mekanika molekul dan pemodelan interaksi nonkovalen.	<i>Lennard-Jones potential</i>
L	Linear Combination of Atomic Orbitals	Pendekatan pembentukan orbital molekul dari kombinasi orbital atom.	Digunakan untuk menjelaskan hubungan orbital atom dan orbital molekul.	<i>LCAO</i>
M	Mekanika Molekuler	Metode yang memodelkan molekul dengan prinsip mekanika klasik.	Dalam buku ini, mekanika molekuler dibedakan dari metode kuantum karena tidak menghitung elektron secara eksplisit.	<i>Molecular mechanics</i>
M	Metode Semiempirik	Metode kuantum yang menggunakan penyederhanaan dan parameter empiris untuk mempercepat perhitungan.	Digunakan untuk sistem yang lebih besar atau pembelajaran awal karena lebih ringan secara komputasi.	<i>Semi-empirical method</i>
M	Model Chemistry	Kombinasi metode komputasi dan basis set yang dipilih untuk suatu perhitungan.	Buku ini menekankan pentingnya memilih model chemistry sesuai tujuan, ukuran sistem, dan sumber daya.	<i>Model chemistry</i>
M	MOPAC	Perangkat lunak kimia komputasi yang banyak digunakan untuk metode semiempirik.	Dibahas sebagai salah satu program untuk menjalankan perhitungan molekul dengan pendekatan semiempirik.	<i>MOPAC software</i>
N	Nucleophilicity	Kecenderungan suatu spesies kimia menyumbangkan pasangan elektron kepada elektrofil.	Dalam buku ini, nukleofilisitas termasuk contoh aktivitas atau reaktivitas molekul.	<i>Nucleophilicity</i>
N	Numerical Method	Metode matematika berbasis perhitungan angka untuk memperoleh solusi pendekatan.	Banyak masalah kimia komputasi tidak dapat diselesaikan analitik sehingga memerlukan metode numerik.	<i>Numerical method</i>
N	Numerical Weather Prediction	Prediksi cuaca dengan model matematika dan komputasi.	Disebut sebagai contoh aplikasi sains komputasi di luar kimia.	<i>NWP — Numerical Weather Prediction</i>
N	Normal Mode	Pola getaran kolektif atom dalam molekul.	Digunakan dalam analisis frekuensi vibrasi dan spektrum IR.	<i>Normal mode</i>

O	Observational Science	Pendekatan ilmiah berbasis pengamatan terhadap fenomena alam.	Buku ini menjelaskan observasi sebagai salah satu dari empat cara melakukan sains.	<i>Observational science</i>
O	Optimasi Geometri	Proses mencari susunan atom dengan energi minimum.	Merupakan salah satu pekerjaan penting dalam pemodelan molekul sebelum analisis sifat lanjutan.	<i>Geometry optimization</i>
O	Orbital Atom	Fungsi matematika yang menggambarkan daerah peluang keberadaan elektron dalam atom.	Orbital atom digunakan sebagai dasar pembentukan orbital molekul.	<i>Atomic orbital</i>
O	Orbital Molekul	Fungsi gelombang yang menggambarkan perilaku elektron dalam molekul.	Digunakan untuk menafsirkan ikatan, reaktivitas, HOMO, LUMO, dan sifat elektronik.	<i>Molecular orbital</i>
P	Panjang Ikatan	Jarak antara dua inti atom yang terikat.	Termasuk parameter struktur molekul yang dapat dihitung dan dibandingkan dengan data eksperimen.	<i>Bond length</i>
P	Pemodelan Molekul	Penggunaan komputer untuk membangun, menghitung, dan menganalisis molekul.	Dalam buku ini, pemodelan molekul sering dipakai sepadan dengan kimia komputasi.	<i>Molecular modeling</i>
P	Permukaan Energi Potensial	Representasi hubungan antara energi dan konfigurasi geometri molekul.	Digunakan untuk memahami konformasi, reaksi, keadaan transisi, dan kestabilan molekul.	<i>Potential Energy Surface — PES</i>
P	Poster Ilmiah	Media visual untuk menyajikan hasil penelitian secara ringkas.	Buku ini memasukkan poster sebagai salah satu bentuk penyajian hasil proyek kimia komputasi.	<i>Scientific poster</i>
Q	Quantum Chemistry	Cabang kimia yang menerapkan mekanika kuantum untuk mempelajari struktur dan sifat sistem kimia.	Menjadi dasar metode ab initio, semiempirik, dan DFT yang dibahas dalam buku.	<i>Quantum chemistry</i>
Q	Quantum Mechanics	Teori fisika yang menjelaskan perilaku partikel mikroskopik seperti elektron.	Mekanika kuantum menjadi fondasi perhitungan struktur elektronik molekul.	<i>Quantum mechanics</i>
Q	Quick Calculation	Perhitungan cepat dengan metode sederhana atau parameter ringan.	Dalam konteks pendidikan, perhitungan cepat bermanfaat untuk demonstrasi konsep	<i>Quick calculation</i>

			sebelum perhitungan yang lebih akurat.	
Q	Quasi-Newton Method	Metode optimasi numerik untuk mencari minimum energi secara efisien.	Relevan dalam proses optimasi geometri molekul, meskipun tidak selalu dijelaskan secara rinci.	<i>Quasi-Newton method</i>
R	Reaktivitas	Kecenderungan molekul untuk mengalami reaksi kimia.	Dalam buku ini, reaktivitas dipahami melalui aktivitas molekul, distribusi elektron, HOMO–LUMO, dan potensial elektrostatik.	<i>Reactivity</i>
R	Reaction Mechanism	Urutan tahap elementer yang menjelaskan bagaimana reaksi berlangsung.	Pemodelan komputasi dapat membantu mempelajari mekanisme reaksi melalui jalur reaksi dan keadaan transisi.	<i>Reaction mechanism</i>
R	Repulsi Elektron	Tolakan antara elektron-elektron bermuatan negatif.	Repulsi elektron muncul dalam pembahasan operator Hamiltonian dan korelasi elektron.	<i>Electron repulsion</i>
R	RMS Gradient	Ukuran rata-rata gradien energi terhadap koordinat atom.	Digunakan sebagai kriteria konvergensi dalam optimasi geometri.	<i>Root Mean Square Gradient</i>
S	Sains Komputasi	Pendekatan ilmiah yang memadukan sains, matematika, dan komputer.	Menjadi kerangka besar tempat kimia komputasi ditempatkan dalam buku ini.	<i>Computational science</i>
S	SCF	Prosedur iteratif untuk memperoleh medan elektron yang konsisten dengan distribusi elektron yang dihitung.	Digunakan dalam metode Hartree–Fock dan beberapa metode struktur elektronik lain.	<i>Self-Consistent Field</i>
S	Schrödinger Equation	Persamaan dasar mekanika kuantum untuk menentukan fungsi gelombang dan energi sistem.	Buku ini menggunakan persamaan Schrödinger sebagai dasar konseptual kimia kuantum komputasi.	<i>Schrödinger equation</i>
S	Spektrum UV-Vis	Spektrum akibat transisi elektronik molekul pada daerah ultraviolet dan tampak.	Dapat diprediksi melalui perhitungan struktur elektronik dan transisi energi.	<i>UV-Visible spectrum</i>
T	Termodinamika Komputasi	Perhitungan besaran termodinamika dengan bantuan model dan hasil komputasi molekul.	Buku ini mencakup energi, entalpi, entropi, dan fungsi partisi sebagai	<i>Computational thermodynamics</i>

			bagian dari analisis termodinamika.	
T	Teori Fungsional Kerapatan	Teori yang menghitung sifat sistem berdasarkan kerapatan elektron.	Merupakan padanan Indonesia untuk DFT dan menjadi salah satu metode utama yang dibahas.	<i>Density Functional Theory</i>
T	Tinker	Perangkat lunak yang mendukung perhitungan mekanika molekuler.	Disebut sebagai salah satu alat yang dapat digunakan untuk metode berbasis medan gaya.	<i>Tinker software</i>
T	Transition Structure	Struktur pada daerah puncak energi sepanjang jalur reaksi.	Berkaitan erat dengan keadaan transisi dan analisis energi aktivasi.	<i>Transition structure</i>
U	Uji Model	Pemeriksaan apakah model komputasi cukup baik merepresentasikan sistem nyata.	Buku ini menekankan bahwa model matematika harus dievaluasi terhadap fenomena ilmiah yang dimodelkan.	<i>Model validation</i>
U	UV-Vis	Teknik spektroskopi yang mempelajari serapan cahaya ultraviolet dan tampak.	Dalam kimia komputasi, spektrum UV-Vis dapat diprediksi dari transisi elektronik.	<i>Ultraviolet–Visible spectroscopy</i>
U	Unit Sel	Satuan terkecil struktur kristal yang berulang dalam ruang.	Relevan untuk konteks pemodelan struktur padatan, meskipun fokus utama buku lebih banyak pada molekul.	<i>Unit cell</i>
U	Unoccupied Orbital	Orbital molekul yang belum ditempati elektron.	Konsep ini penting untuk memahami LUMO dan transisi elektronik.	<i>Unoccupied orbital</i>
V	Variabel Bebas	Variabel yang dimanipulasi dalam eksperimen.	Buku ini membahas variabel bebas dalam konteks sains eksperimental sebagai salah satu cara melakukan sains.	<i>Independent variable</i>
V	Variabel Terikat	Variabel yang diukur sebagai akibat perubahan variabel bebas.	Digunakan dalam pembahasan metodologi eksperimen.	<i>Dependent variable</i>
V	Visualisasi Ilmiah	Pengubahan data numerik menjadi gambar, grafik, atau model visual.	Dalam buku ini, visualisasi membantu guru dan siswa memahami struktur molekul, orbital, energi, dan kerapatan elektron.	<i>Scientific visualization</i>

V	Vibrasi Molekul	Gerakan periodik atom-atom dalam molekul di sekitar posisi kesetimbangan.	Menjadi dasar analisis frekuensi vibrasi dan spektrum IR.	<i>Molecular vibration</i>
W	WebMO	Antarmuka berbasis web untuk membangun molekul, menjalankan perhitungan, dan menganalisis hasil.	Buku ini menggunakan WebMO sebagai alat penting untuk pembelajaran dan praktik kimia komputasi.	<i>WebMO interface</i>
W	Wavefunction	Fungsi matematika yang menggambarkan keadaan kuantum suatu sistem.	Dalam persamaan Schrödinger, fungsi gelombang menjadi pusat deskripsi perilaku elektron.	<i>Wavefunction</i>
W	What-If Experiment	Eksperimen numerik dengan mengubah parameter untuk memprediksi akibatnya.	Buku ini menjelaskan simulasi komputasi sebagai sarana melakukan eksperimen “bagaimana jika”.	<i>What-if experiment</i>
W	Workflow Komputasi	Alur kerja dari membangun struktur, memilih metode, menjalankan perhitungan, hingga menafsirkan hasil.	Penting bagi guru dan siswa agar penggunaan perangkat lunak tidak sekadar klik, tetapi mengikuti prosedur ilmiah.	<i>Computational workflow</i>
X	X–Y–Z Coordinate Space	Ruang koordinat tiga dimensi untuk menyatakan posisi atom atau elektron.	Dipakai dalam penjelasan posisi elektron, turunan parsial, dan geometri molekul.	<i>X–Y–Z coordinate space</i>
X	XYZ File	Format sederhana untuk menyimpan koordinat atom dalam tiga dimensi.	Berguna dalam pembuatan, pertukaran, dan visualisasi struktur molekul.	<i>XYZ molecular coordinate file</i>
X	X-Axis	Sumbu koordinat horizontal dalam sistem koordinat tiga dimensi.	Digunakan dalam representasi geometri molekul, grafik energi, dan visualisasi data.	<i>X-axis</i>
X	X-Ray Structure	Struktur molekul atau kristal yang diperoleh dari difraksi sinar-X.	Dapat digunakan sebagai data pembanding terhadap hasil optimasi geometri komputasi.	<i>X-ray structure</i>
Y	Y-Axis	Sumbu koordinat kedua dalam sistem koordinat dua atau tiga dimensi.	Dipakai dalam visualisasi struktur, grafik energi, dan representasi data komputasi.	<i>Y-axis</i>
Y	Yield Prediction	Perkiraan hasil atau kecenderungan produk	Relevan secara konseptual ketika pemodelan digunakan	<i>Yield prediction</i>

		reaksi berdasarkan model.	untuk mendukung prediksi hasil eksperimen.	
Y	Young Scientist	Peneliti muda atau peserta didik yang mulai belajar metode ilmiah.	Buku ini ditujukan untuk membantu pendidik membimbing siswa dan mahasiswa memahami pendekatan komputasi.	<i>Young scientist</i>
Y	Y-Coordinate	Nilai posisi suatu titik pada sumbu Y.	Digunakan dalam koordinat tiga dimensi untuk menyatakan posisi atom dalam molekul.	<i>Y-coordinate</i>
Z	Z-Matrix	Format koordinat internal yang menyatakan struktur molekul melalui jarak, sudut, dan dihedral.	Berguna dalam input kimia komputasi dan optimasi struktur molekul.	<i>Z-matrix</i>
Z	Zero-Point Energy	Energi minimum yang tetap dimiliki molekul meskipun berada pada keadaan vibrasi dasar.	Penting dalam koreksi energi termodinamika dan analisis frekuensi vibrasi.	<i>Zero-point energy</i>
Z	Zwitterion	Molekul netral total yang memiliki muatan positif dan negatif pada bagian berbeda.	Relevan sebagai contoh sistem molekul yang dapat dikaji melalui distribusi muatan dan kerapatan elektron.	<i>Zwitterion</i>
Z	Z-Coordinate	Nilai posisi suatu titik pada sumbu Z dalam ruang tiga dimensi.	Digunakan untuk mendeskripsikan geometri molekul dan posisi atom dalam file koordinat.	<i>Z-coordinate</i>

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.



The background features a dark blue space with glowing molecular models. On the left, a ball-and-stick model of a chain of atoms is shown. On the right, a more complex model with red and blue spheres is visible. In the top right corner, the Schrödinger equation $\hat{H}\psi = E\psi$ is written in a light blue font. In the middle right, the equation $E = \epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}$ is also present. At the bottom left, a 3D plot of a potential energy surface is shown with a yellow path and several yellow spheres. The main title is centered at the top in large, bold, golden-yellow letters.

KIMIA KOMPUTASI UNTUK GURU KIMIA

SINOPSIS ISI BUKU

Buku KIMIA KOMPUTASI UNTUK GURU KIMIA disusun untuk membantu guru kimia memahami dan memanfaatkan kimia komputasi sebagai sarana pembelajaran, eksplorasi konsep, dan penguatan literasi sains abad ke-21. Buku ini menjembatani konsep dasar kimia, matematika, dan komputasi agar guru mampu melihat bagaimana struktur, sifat, energi, dan reaktivitas molekul dapat dipelajari melalui pemodelan dan simulasi.

Di dalam buku ini dibahas pengantar sains komputasi, pemodelan molekul, metode mekanika molekuler, metode *ab initio*, metode semiempirik, teori fungsional kerapatan (DFT), orbital molekul, kerapatan elektron, permukaan energi potensial, frekuensi vibrasi, spektra, serta dasar-dasar termodinamika komputasi. Materi disajikan secara sistematis, komunikatif, dan relevan dengan kebutuhan pembelajaran kimia modern.

Buku ini diharapkan menjadi panduan praktis bagi guru kimia untuk memperkaya strategi mengajar, memvisualisasikan konsep-konsep abstrak, serta menumbuhkan budaya riset dan inovasi di lingkungan pendidikan. Dengan bahasa yang jelas dan pendekatan yang aplikatif, buku ini layak menjadi pegangan penting bagi guru, mahasiswa pendidikan kimia, dan siapa pun yang ingin mengenal kimia komputasi secara lebih mudah, terarah, dan bermakna.

KASMUI