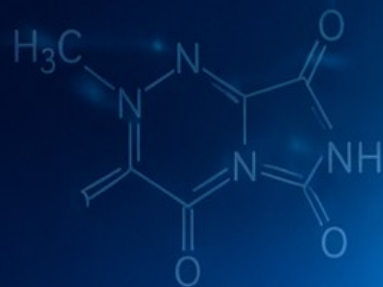


KIMIA

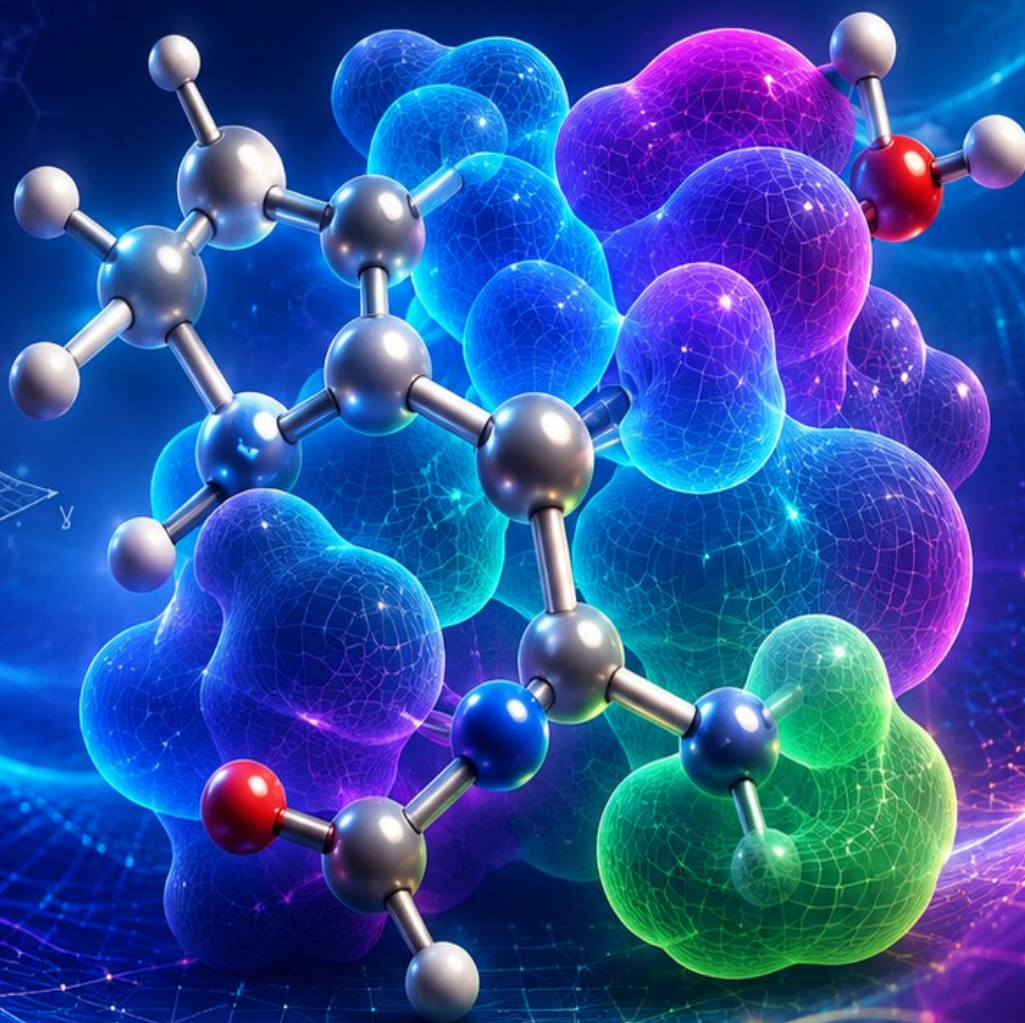
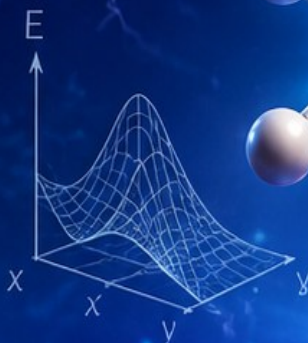
KOMPUTASI -

PANDUAN HYPERCHEM



$$E = E_{elec} + E_{nuc}$$

$$\nabla^2 \psi = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi$$



KASMUI

DAFTAR ISI

	Halaman
Panduan Penggunaan Software HyperChem	3
Bab 1 Mengetahui HyperChem	4
Bab 2 Teknik Menggambar dan Menyunting	11
Bab 3 Menggeser, Memutar dan Menyalakan Molekul	19
Bab 4 Mengukur Sifat-Sifat Struktural	25
Bab 5 Meminimumkan Energi Suatu Sistem	29
Bab 6 Perhitungan Orbital Molekuler	38
Bab 7 Interaksi Air dengan n-Metilasetamida	50
Bab 8 Keadaan Elektronik Tereksitasi-terendah Etilena	54
Bab 9 Validasi, Analisis dan Pelaporan Hasil Hitungan Hyperchem	58
Bab 10 Penutup	64

PANDUAN PENGUNAAN SOFTWARE HYPERCHEM

BAB 1 MENGENAL HYPERCHEM

Apa itu HyperChem?

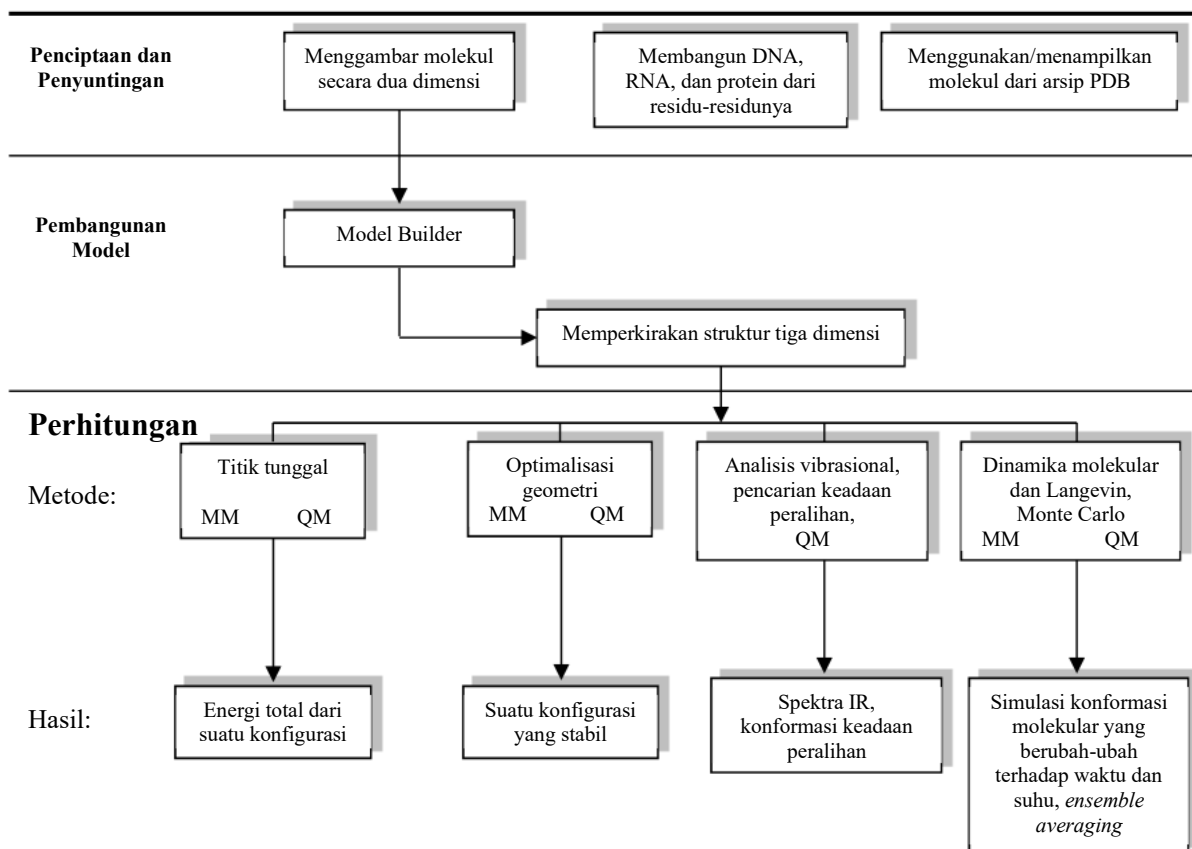
HyperChem® ialah suatu program simulasi dan pemodelan molekular yang memungkinkan perhitungan kimiawi yang kompleks. HyperChem mencakup fungsi-fungsi berikut:

1. Membuat sketsa dua dimensi (2D) molekul dari atom-atom penyusunnya, lalu mengubahnya menjadi model tiga dimensi (3D) dengan HyperChem Model Builder.
2. Memilih residu-residu standar secara berurutan dari perpustakaan asam amino dan nukleotida HyperChem/Lite untuk membangun protein dan asam nukleat.
3. Membaca tipe atom dan koordinat molekular yang telah disimpan sebagai arsip HIN (masukan HyperChem yang dibuat sebelumnya) atau arsip ENT (mengambil dari sumber lain, yaitu Brookhaven Protein Data Bank/PDB)
4. Menata kembali molekul, misalnya dengan memutar atau menggesernya.
5. Mengubah kondisi tampilan, termasuk penampakan ruang, model molekular, dan label struktural.
6. Merancang dan melakukan perhitungan kimiawi, termasuk dinamika molekular.

Tersedia berbagai metode mekanika molekular maupun mekanika kuantum (semiempiris atau *ab initio*). Perhitungan mekanika molekular menggunakan medan gaya MM+, AM-BER, BIO+, atau OPLS, sedangkan mekanika kuantum semiempiris meliputi *extended* Hückel, CNDO, INDO, MINDO3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/I, dan ZINDO/S.

7. Penetapan efek isotop dalam perhitungan analisis vibrasional untuk metode-metode SCF *ab initio* dan semiempiris.
8. Membuat grafik Excel dari hasil perhitungan kimiawi.
9. Mensolvasikan molekul dalam kotak periodik.

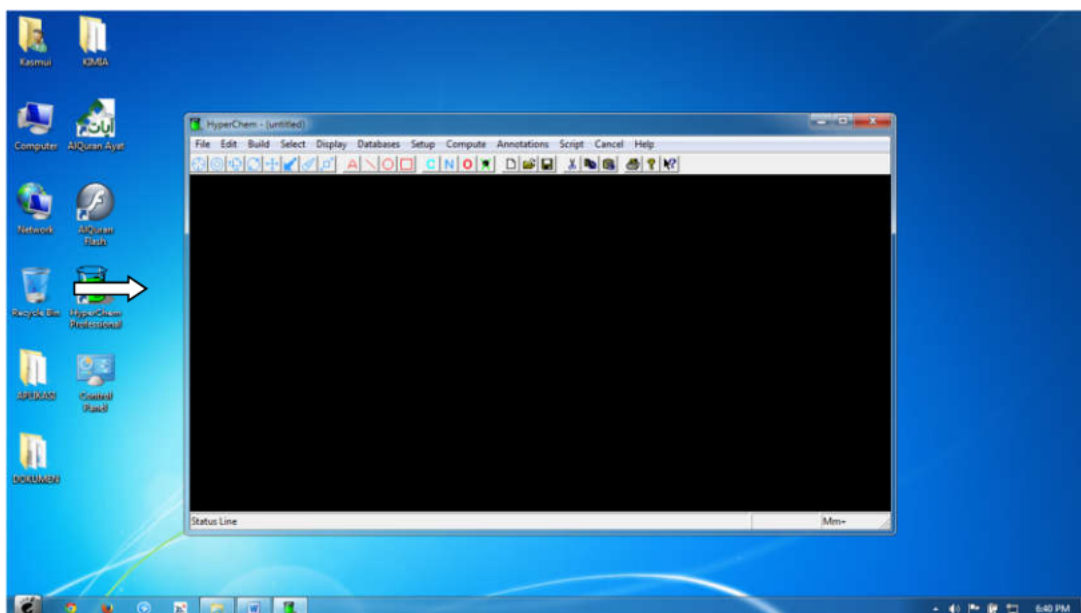
Ringkasan fungsi-fungsi utama HyperChem ditunjukkan pada Gambar 1.



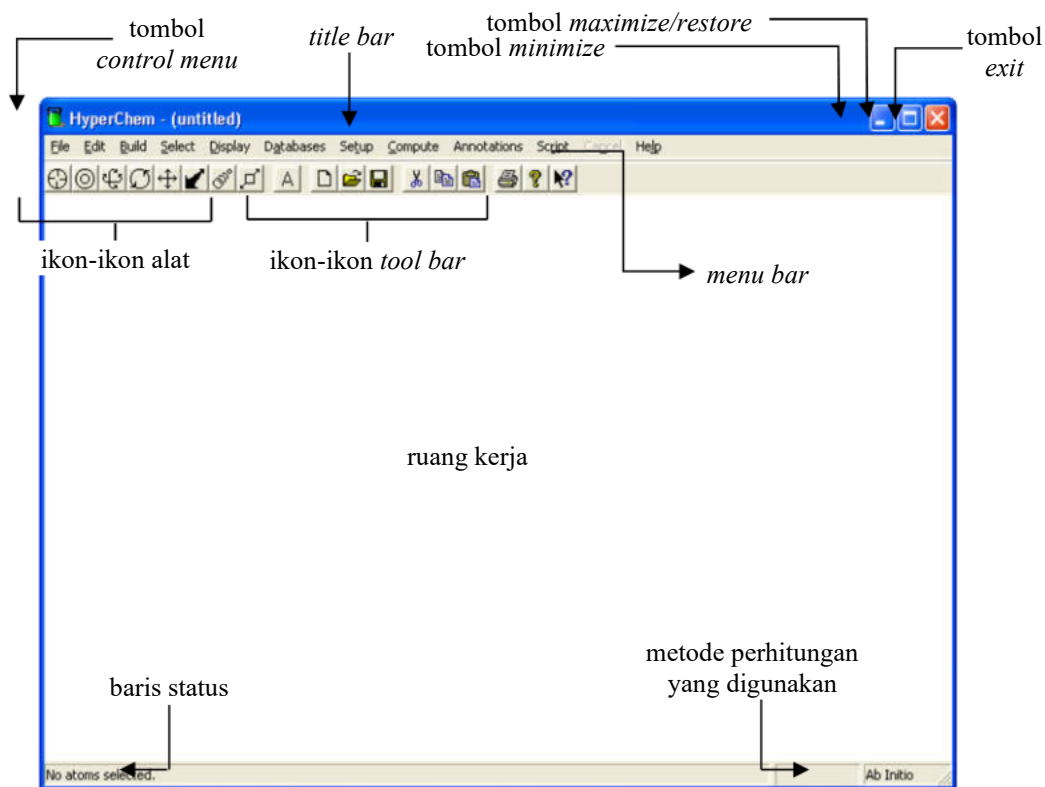
Gambar 1 Ringkasan fungsi-fungsi utama HyperChem

Jendela HyperChem

Untuk memulai HyperChem minimal diperlukan program Windows XP. Klik-kiri Shortcut to HyperChem (Gambar 2), maka muncul tampilan awal jendela HyperChem seperti ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 2 Ruang Kerja HyperChem



Gambar 3 Berbagai Menu Bar dan Tool Bar

Tiga bagian yang penting untuk Anda pahami adalah *Menu Bar*, *Tool Bar*, dan baris status (*status line*). Deskripsi rinci dari ketiganya tidak dibahas di bab ini, dan akan dikupas satu per satu pada bab-bab selanjutnya.

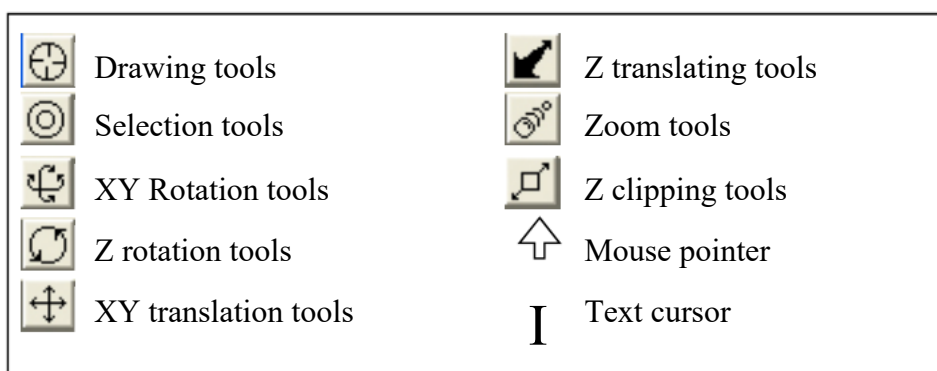
Pada *Menu Bar*, terdapat 12 menu, yaitu: File, Edit, Build, Select, Display, Databases, Setup, Compute, Annotations, Script, Cancel, dan Help. Untuk membuka menu atau *item* di dalam menu, Anda cukup mengklik-kiri menu atau *item* tersebut, atau menekan Alt+huruf yang bergaris bawah pada menu yang bersangkutan, lalu huruf yang bergaris bawah pada *item* yang diinginkan. Misalnya, menekan Alt+S lalu A berarti memilih *item* Atoms pada menu Select. HyperChem juga menyediakan beberapa jalan-pintas untuk membuka *item* tertentu, yang beberapa di antaranya disenaraikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Jalan Pintas Menu

Jalan-pintas	Item dalam menu	Jalan-pintas	Item dalam menu
Ctrl + N	File-New	Alt + F4	File-Exit
Ctrl + O	File-Open	<i>Spacebar</i>	Display-Scale to Fit
Ctrl + S	File-Save	F4	Display-Isosurface ...
Ctrl + X	Edit-Cut	F9	Edit-Copy Image
Ctrl + C	Edit-Copy	Esc	Cancel
Ctrl + V	Edit-Paste		

Ketika Anda memilih sebuah *item*, deskripsi ringkas *item* itu akan muncul pada baris status. Baris status juga menampilkan informasi-informasi seperti jumlah atom dalam molekul yang sedang ditampilkan pada ruang kerja, status perhitungan, atau nilai energi dan gradien.

Pada *Tool Bar*, terdapat 8 ikon alat yang berguna untuk menggambar, memilih, mengatur tampilan, serta menggerakkan atom dan molekul (Gambar 4).



Gambar 4 Menu Toolbar

Apabila Anda mengklik-kiri salah satu ikon, maka bentuk kursor dalam ruang kerja akan menjadi seperti gambar pada ikon itu. Di sebelah kanan ikon alat, terdapat ikon *toolbar* yang menyediakan jalan-pintas untuk operasi-operasi seperti membaca dan menulis arsip (*file*), menggantung atau menyalin dan menempelkan struktur, serta menggunakan bantuan *on-line*.

Warna Patokan (Default)

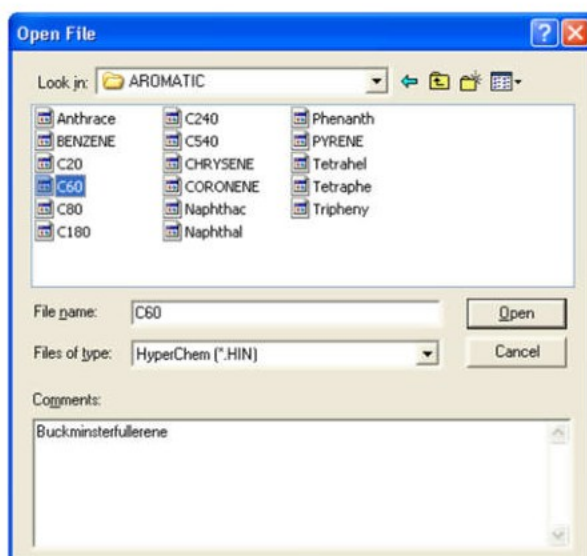
Secara patokan, ruang kerja HyperChem berwarna hitam, bukan putih seperti pada Gambar 3, maka menyulitkan untuk dicetak hitam-putih. Untuk mengubahnya, Anda klik-kiri *item* Preferences pada menu File, lalu pada kotak dialog Preferences, pilihlah salah satu warna (misalnya White) pada 'tab' Window Color. Serupa dengan itu, dengan menggunakan 'tab' Bond Color dan Selection Color, Anda dapat mengubah warna patokan, yaitu hitam dan hijau, berturut-turut untuk ikatan dan warna objek terpilih, menjadi warna lain atau garis tebal.

HyperChem juga memberikan warna patokan yang khas untuk setiap unsur. Daftar lengkap dapat Anda lihat dengan mengklik-kiri *item* Element Color pada menu Display. Beberapa yang penting disenaraikan pada Tabel 2.

Unsur	H, Cl, Al	C	N	O	F, P, S	Na
Warna	Putih	Cyan	Biru	Merah	Kuning	Ungu

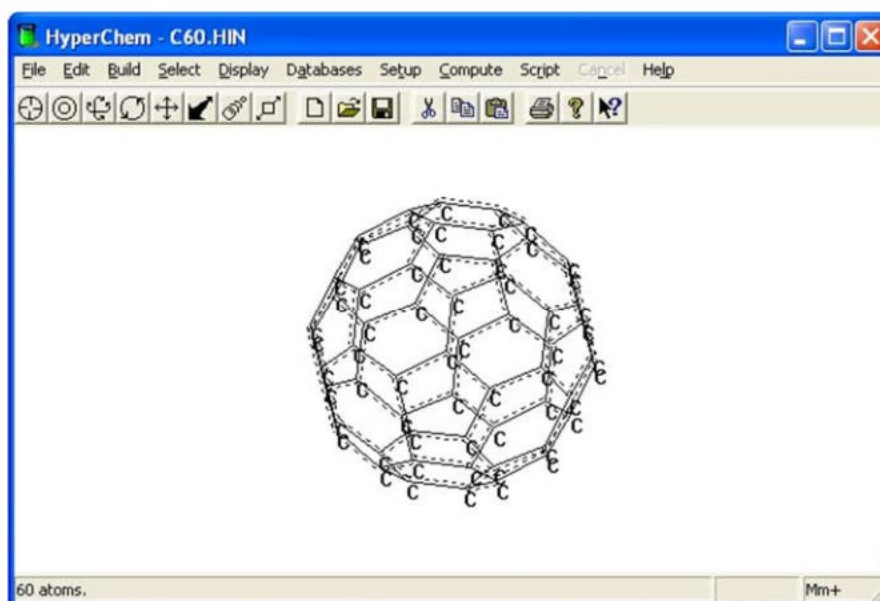
Membuka Arsip HIN

1. Klik-kiri menu File. Perhatikan bahwa ada tanda elipsis (...) di depan beberapa *item*; ini berarti akan muncul kotak dialog jika *item* itu dibuka. Klik-kiri *item* Open ..., maka muncul kotak dialog Open File.
2. Pada kotak Files of type: cari HyperChem (*.HIN) dan klik-kiri, lalu pada kotak Look in: cari direktori /SAMPLES/AROMATIC dan klik-kiri lagi.
3. Klik-kiri arsip C60.hin, dan pada kotak Comments akan tertulis 'Buckminsterfullerene' yang merupakan nama senyawa yang bersangkutan (Gambar 5).



Gambar 5 Open File

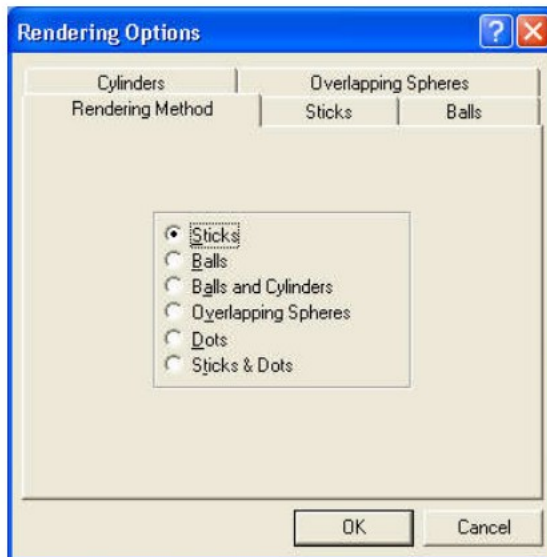
4. Klik-kiri sekali lagi atau klik-kiri tombol Open, maka pada ruang kerja akan muncul strukturnya, sedangkan pada baris status akan tertera jumlah atomnya (Gambar 6).



Gambar 6 Contoh Tampilan Gambar C60

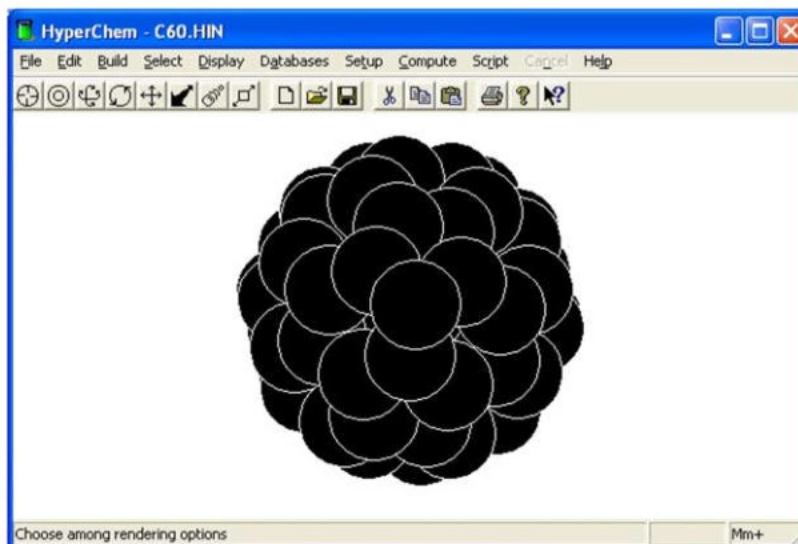
Mengubah Model Molekul

Model molekul yang digunakan untuk tampilan pada Gambar 6 ialah model Sticks. Bergantung pada keperluan, kita dapat mengubah-ubah model yang digunakan. Caranya, klik-kiri Display-Rendering, lalu pada kotak dialog Rendering Options, klik-kiri “tab” Rendering Method. Ada 6 pilihan model molekul yang tersedia (Gambar 7).



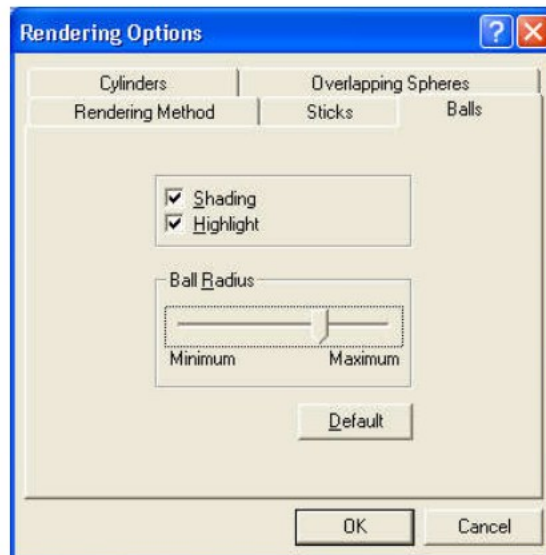
Gambar 7 Kotak Rendering Options

1. Model Balls merupakan model pengisi-ruang yang kasar. Model ini digambarkan dengan lingkaran-lingkaran tidak berbayangan (*nonshaded*) yang tidak saling berpotongan (Gambar 8).



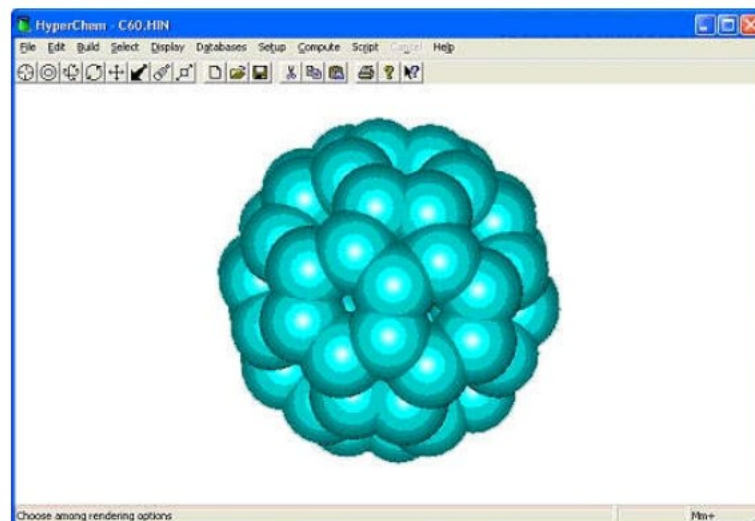
Gambar 8 Model Balls C60

Tampilan lingkaran seperti Shading, Highlight, atau jejari lingkaran dapat diatur pada lembar Balls Options (Gambar 9), yang dibuka dengan mengklik-kiri ‘tab’ Balls.



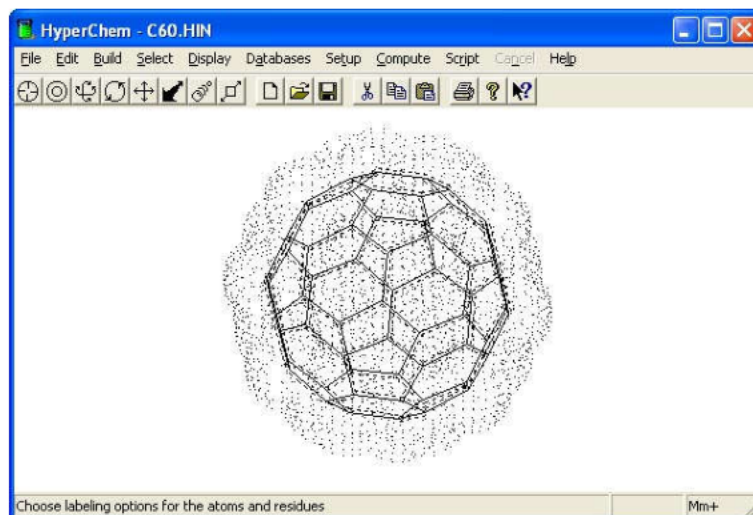
Gambar 9 Rendering Options: Balls

2. Model Overlapping Spheres merupakan model pengisi ruang yang lebih halus dan realistis. Model ini digambarkan dengan bola-bola berbayangan (*shaded*), yang memper-hitungkan perpotongan yang terjadi saat bola-bola itu berikatan (Gambar 10).



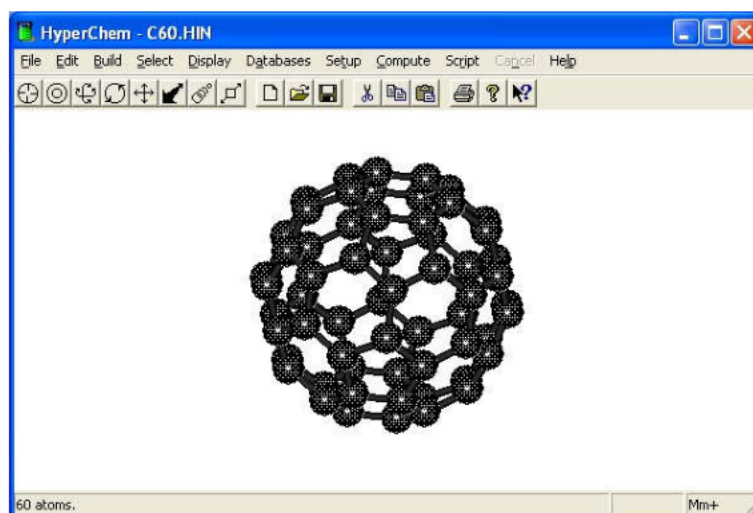
Gambar 10 Model Overlapping Spheres C60

3. Model Sticks & Dots memberikan gambaran yang lebih baik mengenai bentuk dan volume yang ditempati oleh molekul (Gambar 11). Jika Anda memilih model Dots, maka model Sticks dari Gambar 11 dihilangkan.



Gambar 11 Model Sticks & Dots C60

4. Model Balls and Cylinders menghasilkan model bola dan tongkat (Gambar 12). Tampilan bola juga dapat diatur pada lembar Balls Options (Gambar 9).



Gambar 12 Model Balls and Cylinders C60

5. Untuk kembali ke model molekul yang digunakan sebelumnya, klik-kiri Display-Last Rendering atau tekan F2.

Uji Mandiri

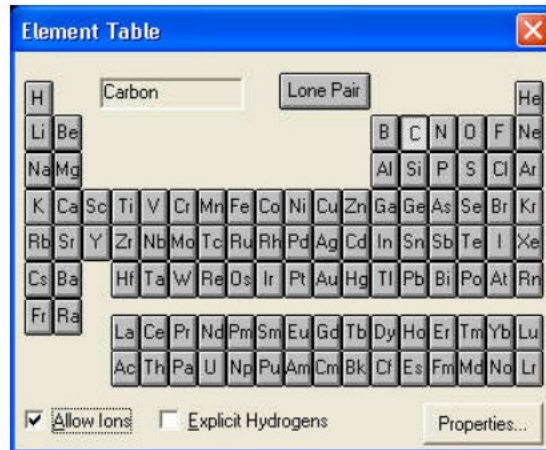
1. Bukalah arsip I3.HIN pada direktori /SAMPLES/VSEPR, lalu tampilkan dalam model Sticks. Dapatkah Anda menjelaskan distribusi elektron dan geometri molekulnya?
2. Bukalah arsip CAFFEINE.HIN pada direktori /SAMPLES/ORGANICS, lalu tampilkan dalam model Balls and Cylinders. Apakah nama IUPAC untuk molekul tersebut?
3. Bukalah arsip C180.HIN pada direktori /SAMPLES/AROMATIC, lalu tampilkan dalam model Balls. Apakah molekul itu termasuk kelompok senyawa fullerena?
4. Bukalah arsip CORONENE.HIN pada direktori/ SAMPLES/AROMATIC, lalu tampilkan dalam model Overlapping Spheres. Ada berapa cincin aromatik dalam molekul itu?

BAB 2 TEKNIK MENGGAMBAR DAN MENYUNTING

Menggambar Atom dan Ikatan

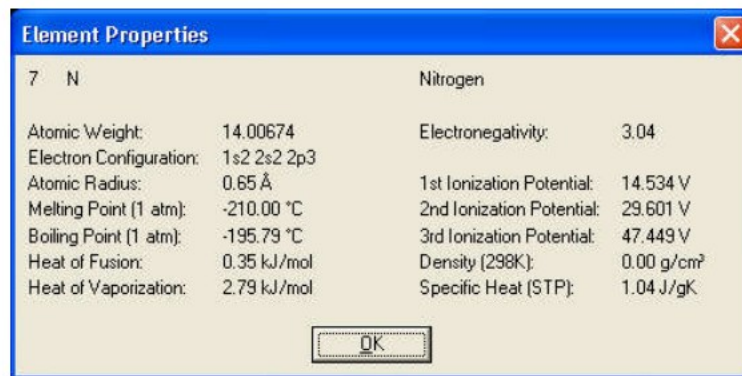
Dalam HyperChem, penggambaran suatu molekul secara dua dimensi diawali dengan menggambar salah satu atom penyusunnya sebagai berikut:

1. Klik-kiri Build-Default Element atau klik-kiri dua kali *Drawing tool* sehingga tampil kotak dialog Element Table. Pada tabel periodik, unsur patokan yang secara otomatis terpilih ialah karbon (Gambar 13).



Gambar 13 Tabel Unsur

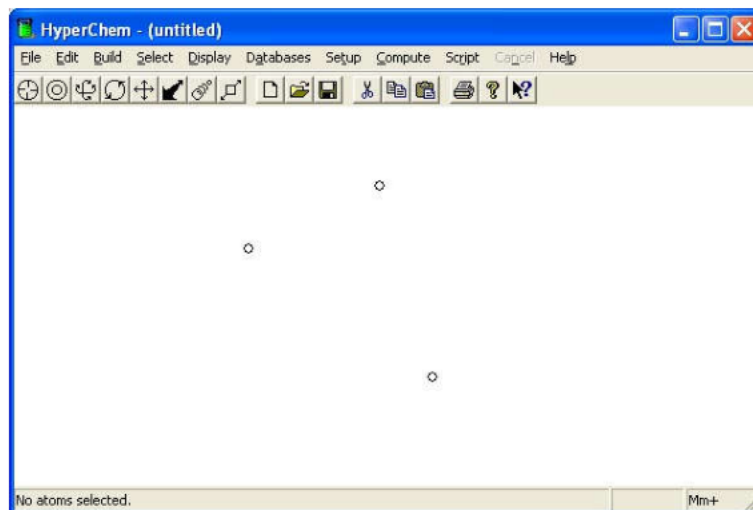
2. Jika ingin memilih unsur lain, misalnya nitrogen, klik-kiri lambang unsurnya (N). Untuk melihat sifat-sifat unsur itu, klik-kiri tombol Properties atau tekan Shift dan klik-kiri lambang unsur itu untuk membuka kotak Element Properties (Gambar 14).



Gambar 14 Tampilan Sifat Unsur

Klik-kiri OK untuk menutupnya kembali.

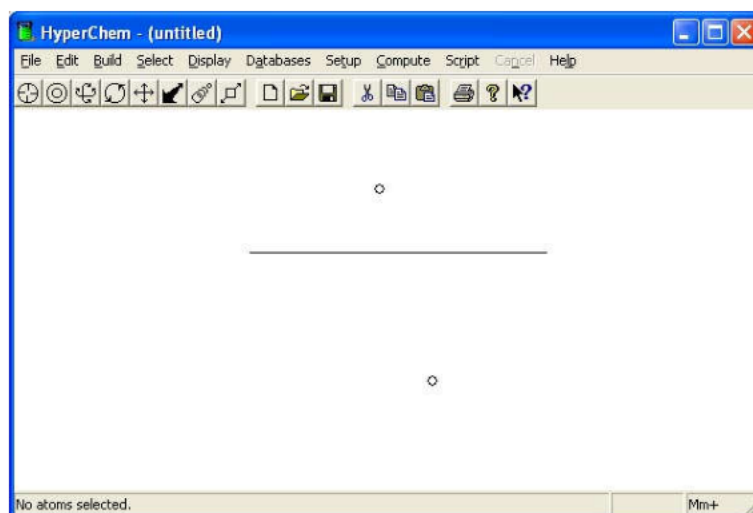
3. Jika Allow Ions atau Explicit Hydrogens aktif (ditandai oleh tanda \surd), klik-kiri pilihan-pilihan ini untuk mematikannya, lalu tutup kotak dialog.
Jika Allow Ions aktif, Anda dapat membuat ikatan dengan jumlah bebas dari sebuah atom. Dengan mematikannya, ikatan yang dapat digambar hanyalah sebanyak valensi atom itu, sebab Model Builder tidak mengakomodasi adanya muatan formal pada sistem molekular. Jika Explicit Hydrogens aktif, atom-atom hidrogen Anda tambahkan dalam jumlah tertentu, maka jumlahnya dapat kurang dari atau melebihi yang ditambahkan secara otomatis oleh Model Builder. Pengaktifan Allow Ions dan Explicit Hydrogens berguna dalam menggambar ion.
4. Klik-kiri *Drawing tool* dan gerakkan kursor ke daerah yang diinginkan pada ruang kerja.
5. Klik-kiri untuk menggambar sebuah atom karbon (berupa lingkaran kecil). Sebagai latihan, coba Anda gambarkan 3 atom karbon seperti pada Gambar 15.



Gambar 15 Tampilan Awal Menggambar

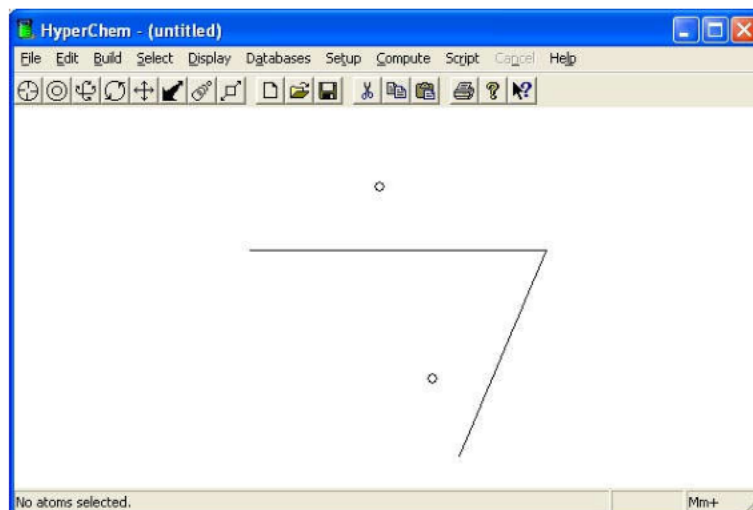
Tahap selanjutnya ialah menggambar ikatan dari atom itu:

1. Gerakkan kursor ke atas salah satu atom karbon, lalu seret (*drag*)-kiri sehingga terbentuk garis yang menggambarkan sebuah ikatan yang berawal dari atom karbon itu.
2. Lepaskan *mouse*; titik saat Anda melepaskannya merupakan atom karbon yang kedua (Gambar 16).



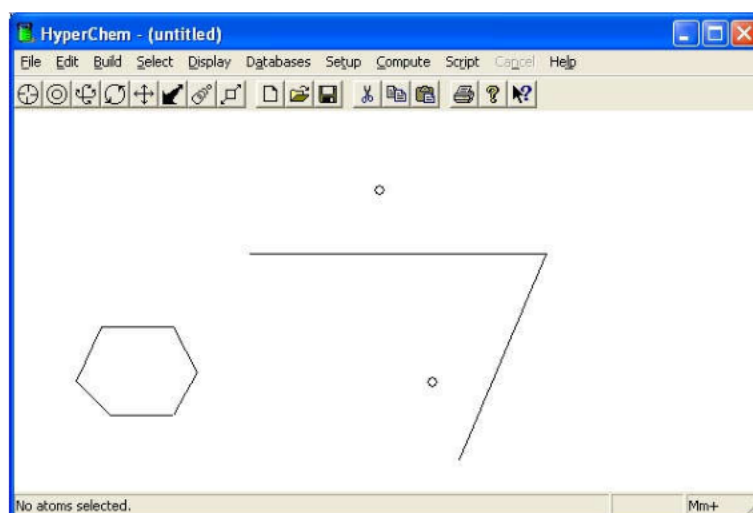
Gambar 16 Menggambar Ikatan

3. Dengan prosedur serupa, Anda dapat membuat ikatan karbon-karbon lain berawal dari atom karbon yang terakhir ini (Gambar 17).



Gambar 17 Menggambar Ikatan-Ikatan

4. Tidak hanya senyawa alifatik yang dapat Anda gambarkan. Sebagai contoh, Anda dapat menggambar 6 ikatan yang membentuk sebuah cincin (Gambar 18).

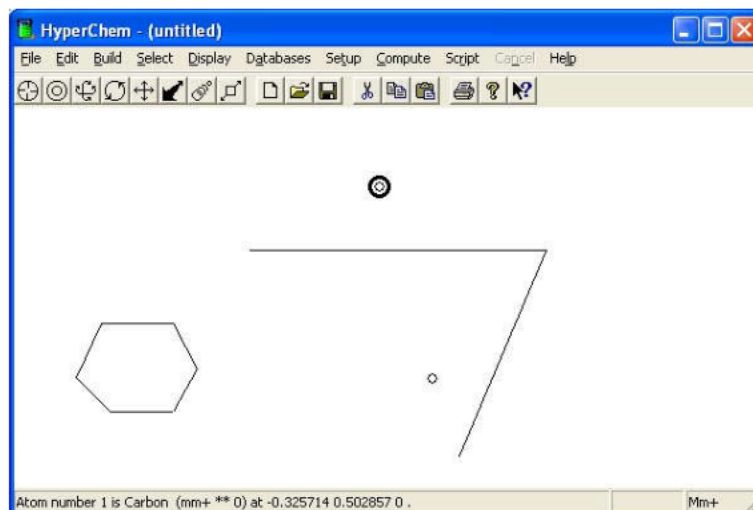


Gambar 18 Menggambar Bentuk Alifatik

Memilih Atom atau Ikatan

Untuk memilih atom atau ikatan pada ruang kerja digunakan prosedur berikut ini:

1. Klik-kiri Select-Atoms, dan pastikan bahwa *item* Multiple Selections tidak aktif, lalu klik-kiri *Selection tool*.
2. Untuk memilih sebuah atom, gerakkan kursor ke atas atom tersebut dan klik-kiri kembali. Terpilihnya atom ditandai oleh munculnya sorotan (*highlight*) di sekelilingnya (Gambar 19).

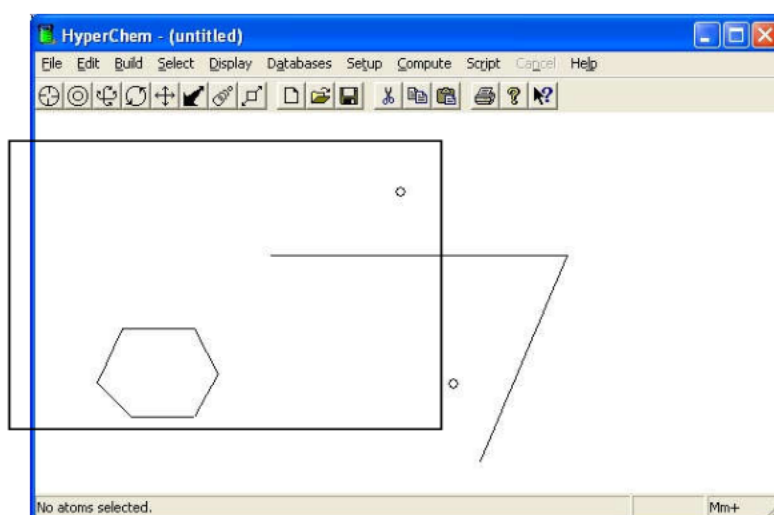


Gambar 19 Memilih Atom

3. Untuk memilih sebuah ikatan, terdapat dua cara. Cara pertama ialah dengan mengklik-kiri pada tengah-tengah ikatan itu, sedangkan cara kedua ialah dengan mengaktifkan Multiple Selections, lalu mengklik-kiri kedua atom yang membentuk ikatan. *Item* Multiple Selections harus aktif supaya pilihan atas atom kedua ditambahkan pada pilihan atas atom pertama; jika tidak aktif, pilihan kedua akan membatalkan pilihan pertama. Sama seperti pada pemilihan atom, muncul *highlight* di sekeliling ikatan terpilih.
4. Untuk membatalkan pilihan pada suatu atom atau ikatan, klik-kanan atom atau tengah-tengah ikatan terpilih. *Highlight* di sekeliling atom atau ikatan akan hilang.

Pemilihan juga dapat dilakukan sekaligus pada sekelompok atom atau ikatan dengan prosedur berikut:

1. Pastikan bahwa *item* Select Sphere pada menu Select tidak aktif.
2. Pilih satu titik sembarang lalu seret-kiri-kanan (klik-kiri lalu klik-kanan, tahan keduanya, kemudian geser) sehingga terbentuk daerah pemilihan berbentuk persegi panjang yang di dalamnya terdapat beberapa atom (Gambar 20).



Gambar 20 Memilih Beberapa Atom

Lepaskan *mouse*, maka semua atom atau ikatan dalam daerah pemilihan diberi *highlight*.

3. Dengan terlebih dahulu mengaktifkan Multiple Selections, Anda juga dapat membuat lebih dari satu daerah pemilihan.

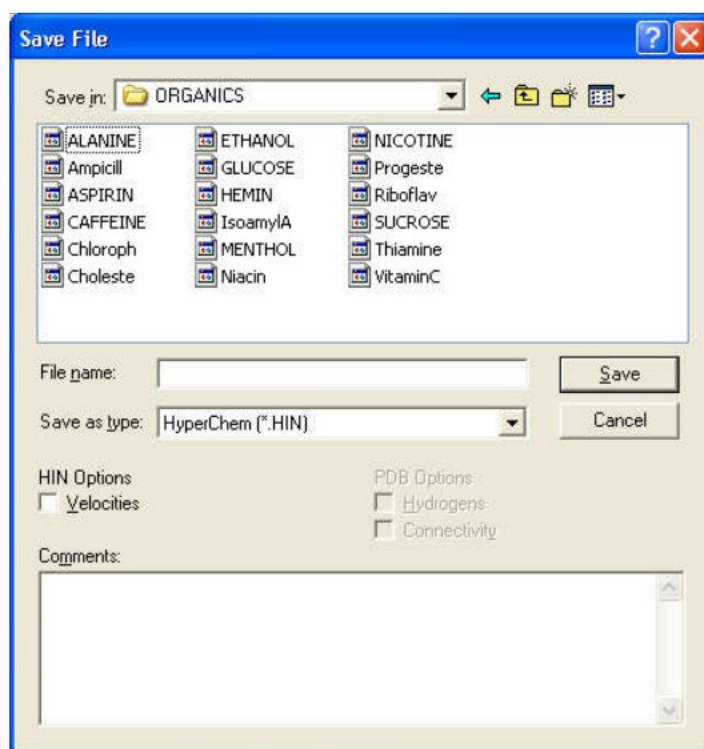
Untuk memilih sekaligus semua atom dan ikatan dalam ruang kerja, Anda klik-kiri pada daerah kosong, sedangkan untuk membatalkan semua pilihan sebelumnya, klik-kanan pada daerah kosong dalam ruang kerja.

Menghapus Atom atau Ikatan

Untuk menghapus atom atau ikatan tunggal, klik-kiri *Drawing tool*, lalu klik-kanan pada atom atau pada tengah-tengah ikatan itu. Jika lebih dari satu atom atau ikatan hendak dihapus sekaligus, pilihlah kelompok atom atau ikatan tersebut, lalu klik-kiri Edit-Clear-Yes.

Menyimpan Gambar

Untuk menyimpan gambar yang Anda buat, klik-kiri File-Save, sehingga muncul kotak dialog Save File. Pada kotak Saves as type: cari HyperChem (*.HIN) dan klik-kiri, lalu pada kotak Save in: cari direktori tempat Anda hendak menyimpan gambar, misalnya Organics (Gambar 21).



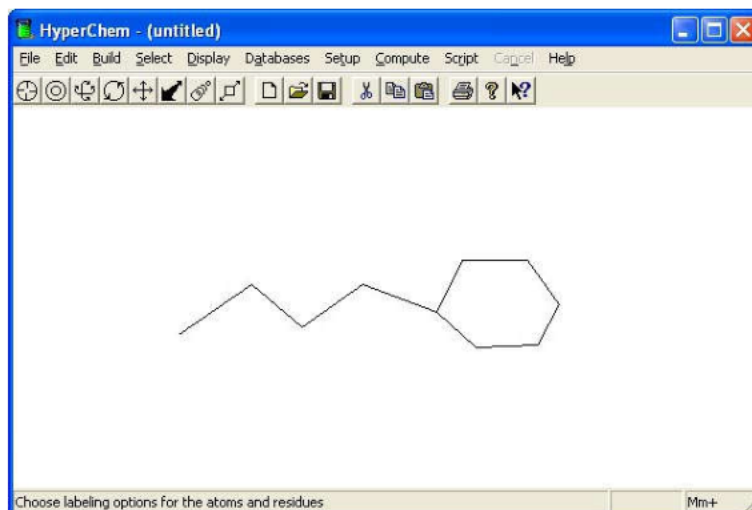
Gambar 21 Menyimpan File

Jika hendak membuat direktori baru, klik *icon ...* lalu ketik nama direktori baru dan klik-kiri OK. Setelah itu, pada kotak File name: ketik nama arsip untuk gambar itu, dan klik-kiri Save. Nama arsip akan muncul pada *Title Bar*.

Dalam bab-bab berikut, Anda sering kali diminta memodifikasi isi sebuah arsip yang sudah ada dan menyimpannya dalam sebuah arsip baru. Dalam hal ini, jangan mengklik-kiri File-Save, sebab Anda akan kehilangan isi arsip lama, padahal masih Anda perlukan. Sebagai gantinya, klik-kiri File-Save As.

Latihan 1:

Bersihkan ruang kerja dengan klik-kiri File-New-No, lalu buatlah gambar berikut.



Simpanlah gambar itu dalam direktori Latihan dengan nama arsip propena.hin. Pada kotak Comments, tuliskan '1-hidroksi-3-fenil-2-propena'.

Menggambar 1-Hidroksi-3-fenil-2-propena

Mengubah Orde Ikatan. Untuk mengubah struktur dalam arsip propena.hin menjadi 1-hidroksi-3-fenil-2-propena, ikatan ketiga dari kiri harus diubah menjadi ikatan rangkap. Ada dua cara untuk mengubah ikatan tunggal menjadi rangkap, yaitu dengan menggambar ikatan kedua di antara atom-atom yang membentuk ikatan pertama, atau cukup dengan mengklik-kiri pada tengah-tengah ikatan tunggal itu (dengan *Drawing tool*).

Serupa dengan itu, ikatan rangkap dapat diubah menjadi ganda-tiga dengan menggambar ikatan ketiga di antara atom-atom yang membentuk ikatan rangkap, atau dengan mengklik-kiri pada tengah-tengah ikatan rangkap. Klik-kanan sekali pada ikatan ganda-tiga ini akan mengembalikannya menjadi ikatan rangkap, yang dengan klik-kanan sekali lagi akan menjadi ikatan tunggal.

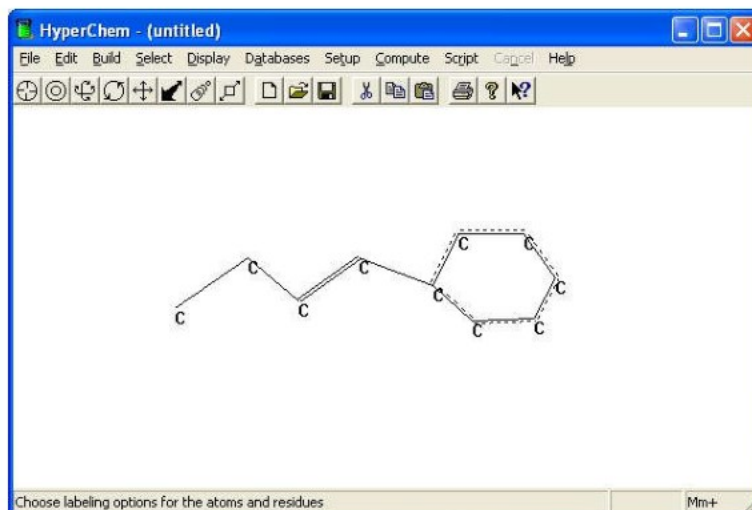
Membuat Cincin Aromatik. Untuk membuat 1-hidroksi-3-fenil-2-propena, cincin lingkaran enam pada struktur yang sedang Anda buat harus diubah menjadi aromatik. Caranya, klik-kiri dua kali ikatan yang mana saja dalam cincin itu. Anda juga dapat mengklik-kiri dua kali ikatan tunggal yang berada di luar cincin untuk menggambarkan konjugasi ikatan. Aromatisasi maupun konjugasi ikatan ditunjukkan oleh terbentuknya ikatan yang putus-putus.

Memberi Label pada Atom. Untuk memberi label pada atom, klik-kiri Display-Labels, lalu pada kotak dialog Labels (Gambar 22) pilihlah label yang diinginkan dalam kotak pilihan Atoms.



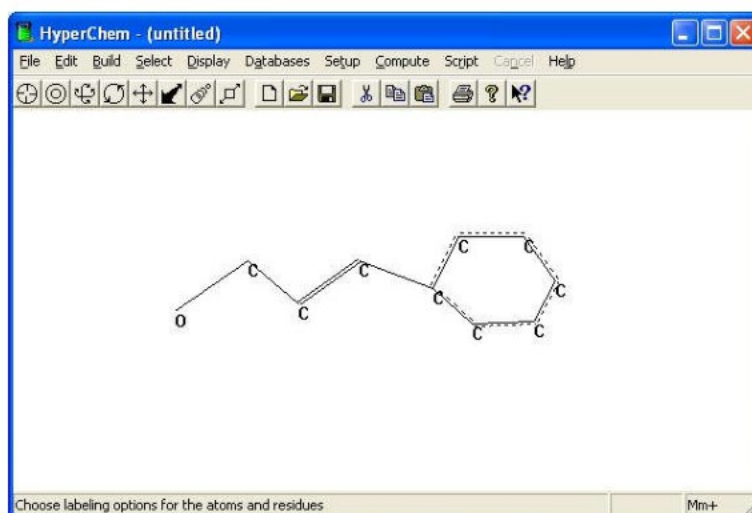
Gambar 22 Item Pilihan Label

Misalnya, jika Anda mengklik-kiri tombol radio Symbol, lalu OK, maka semua atom karbon dalam struktur yang sedang Anda buat akan dilabeli dengan C (Gambar 23).



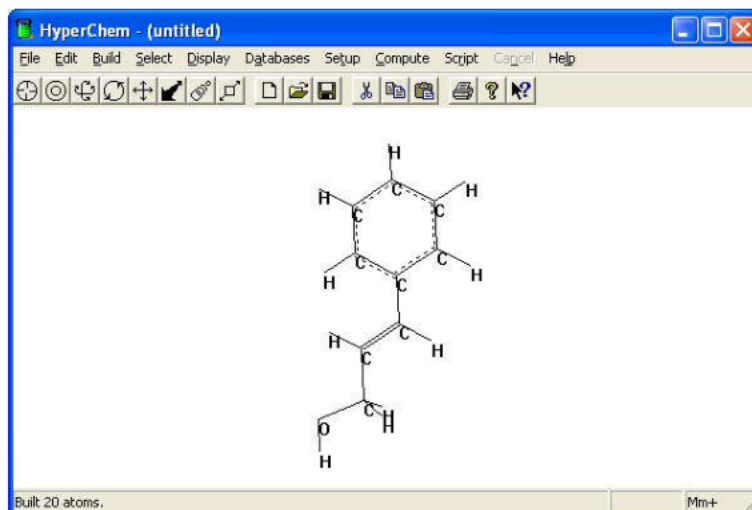
Gambar 23 Memberi Label

Menyunting atom. Atom paling kiri pada 1-hidroksi-3-fenil-2-propena bukan C, melainkan O. Untuk mengubahnya, klik-kiri dua kali *Drawing tool*, lalu pilih O pada tabel periodik, dan tutup kotak dialog Element Table. Setelah itu klik-kiri atom C paling kiri tadi, maka atom C akan berubah menjadi O (Gambar 24), dan terjadi perubahan warna dari hijau-biru (*cyan*) menjadi merah.



Gambar 24 Mengganti Atom

Mengubah sketsa dua dimensi menjadi tiga dimensi. Gambar 24 ialah sketsa dua dimensi dari 1-hidroksi-3-fenil-2-propena. Untuk mengubahnya menjadi tiga dimensi, klik-kiri Build-Add H & Model Build atau klik-kiri dua kali *Selection tool*. Pastikan bahwa *item* Explicit Hydrogens pada menu Build tidak aktif. Model Builder akan secara otomatis menampilkan gambaran tiga dimensi molekul, lengkap dengan atom-atom hidrogennya (Gambar 25).



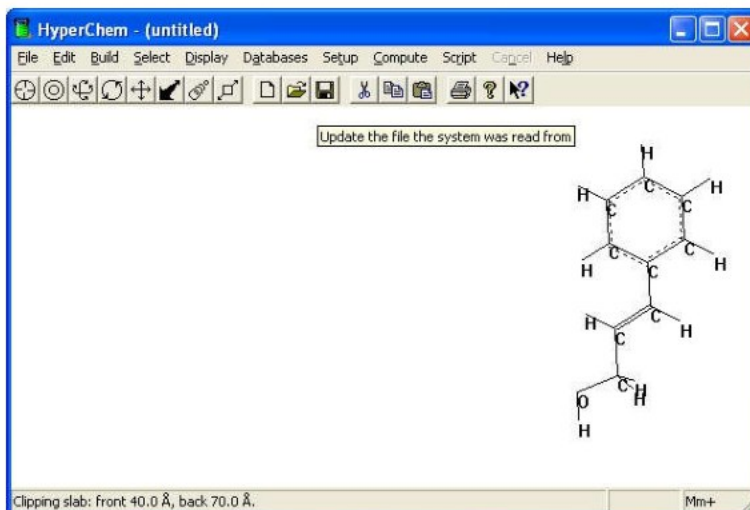
Gambar 25 Sketsa 3 Dimensi

Jika atom-atom H tidak muncul, klik-kiri Display-Show Hydrogens. Klik-kiri File-Save untuk menyimpan struktur tiga dimensi ini pada arsip propena.hin.

BAB 3 MENGGESER, MEMUTAR, DAN MENYEKALAKAN MOLEKUL

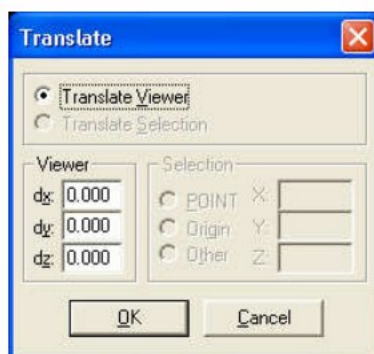
Pergeseran pada Bidang XY

Bukalah arsip propena.hin. Anda dapat melakukan translasi XY (geser kiri, kanan, atas, atau bawah) pada molekul 1-hidroksi-3-fenil-1-propena yang ada. Caranya, klik-kiri *XY translation tool*, lalu seret-kiri kursor (atau gunakan tombol-tombol panah pada papan ketik) ke posisi baru yang diinginkan, misalnya sampai menjadi seperti Gambar 26.



Gambar 26 Pergeseran Bidang XY

Untuk melakukan pergeseran yang tertentu arah dan jaraknya, digunakan kotak dialog Translate (Gambar 27) yang dibuka dengan mengklik-kiri Edit-Translate atau mengklik-kiri dua kali *XY translation tool*.

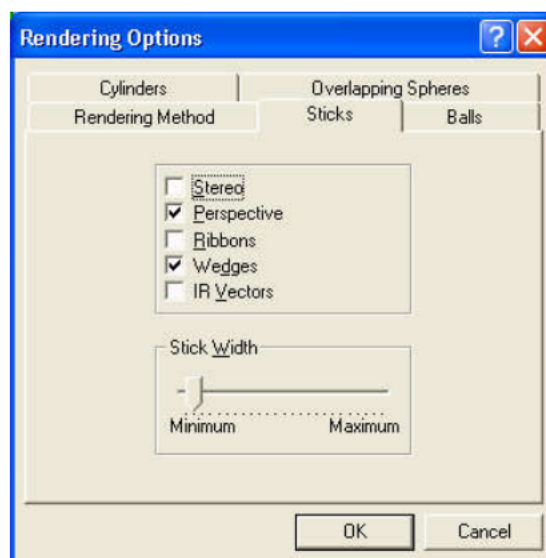


Gambar 27 Pergeseran Arah Tertentu

Klik-kiri Translate Viewer, lalu pada kotak pilihan Viewer, masukkan berapa jauh pergeseran yang diinginkan. Sebagai contoh, jika Anda ingin menggeser molekul sejauh 5,0 Å ke kiri, pada kotak dx, dy, dan dz berturut-turut diisikan -5.0; 0.0; dan 0.0, sedangkan jika diinginkan pergeseran $5\sqrt{2}$ Å ke kanan atas, yang diisikan berturut-turut 5.0; 5.0; dan 0.0.

Pergeseran pada Bidang Z

Anda juga dapat melakukan translasi Z (geser maju atau mundur). Agar pergeseran teramati (atom-atom yang lebih dekat pada Anda tampak lebih besar), terlebih dahulu klik-kiri Display-Rendering, lalu aktifkan Perspective pada 'tab' Sticks, dan klik-kiri OK (Gambar 28).



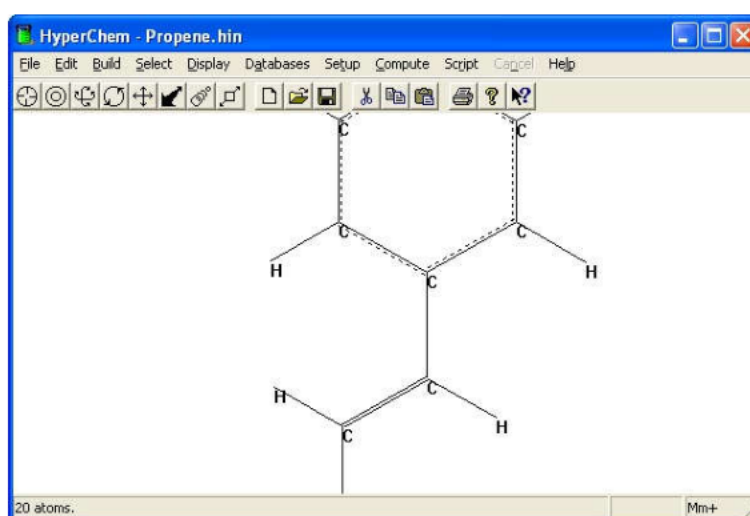
Gambar 28 Item Sticks

Setelah itu, barulah klik-kiri *Z translation tool*, dan seret-kiri kursor secara perlahan-lahan menuju ke bawah untuk mendekatkan molekul pada Anda, atau ke atas untuk menjauhkannya kembali. (Anda juga dapat menggunakan tombol-tombol panah pada papan ketik.) Jika Anda menyeret terlalu jauh, molekul akan lenyap karena Anda membawanya keluar dari *Z clipping slab* (dijelaskan pada bagian berikut).

Seperti pada translasi XY, untuk melakukan pergeseran yang tertentu arah dan jaraknya, klik-kiri Edit-Translate atau klik dua kali *Z translation tool*, lalu klik-kiri Translate Viewer. Misalkan Anda ingin membuat molekul 10 Å lebih jauh dari Anda, maka isikan 0; 0; dan -10 berturut-turut pada kotak dx, dy, dan dz.

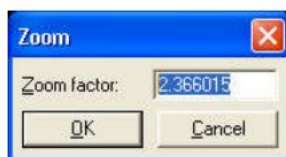
Memperbesar atau Memperkecil Molekul

Untuk memperbesar molekul, klik-kiri *Zoom tool*, lalu seret-kiri kursor secara perlahan-lahan menuju ke bawah atau tekan tombol Page Down. Hal sebaliknya, yaitu seret-kiri menuju ke atas atau tekan tombol Page Up, dilakukan untuk memperkecil molekul. Sepintas, perubahan yang terjadi mirip dengan translasi Z; coba temukan perbedaannya. Contoh hasil perbesaran 1-hidroksi-3-fenil-2-propena ditunjukkan pada Gambar 29.



Gambar 29 Mengubah Ukuran Molekul

Anda juga dapat melakukan perbesaran atau pengecilan yang tertentu pada kotak dialog Zoom, yang dibuka dengan mengklik-kiri Edit-Zoom atau mengklik dua kali *Zoom tool* (Gambar 30). Pada kotak teks Zoom Factor dapat Anda isikan nilai perbesaran 0.01–50.



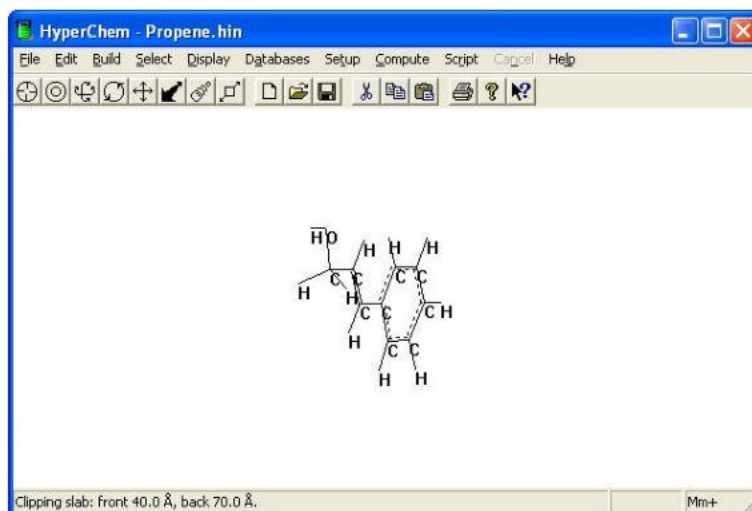
Gambar 30 Faktor Zooming

Mengetengahkan dan Menyekalakan (*Centering dan Scaling*)

Ketika suatu sistem molekular pertama kali dibangun oleh Model Builder, ia akan ditempatkan tepat di tengah-tengah ruang kerja dengan ukuran standar. Setelah menggunakan *Translation tool* atau *Zoom tool*, Anda dapat mengembalikan molekul ke ukuran awalnya di tengah-tengah ruang kerja dengan cara klik-kiri Display-Scale to fit atau tekan tombol spasi pada papan ketik. Jika ingin mengembalikan molekul ke ukuran semula tanpa memindahkannya ke tengah-tengah ruang kerja, isikan angka 1 pada kotak Zoom Factor.

Perputaran pada Bidang-XY

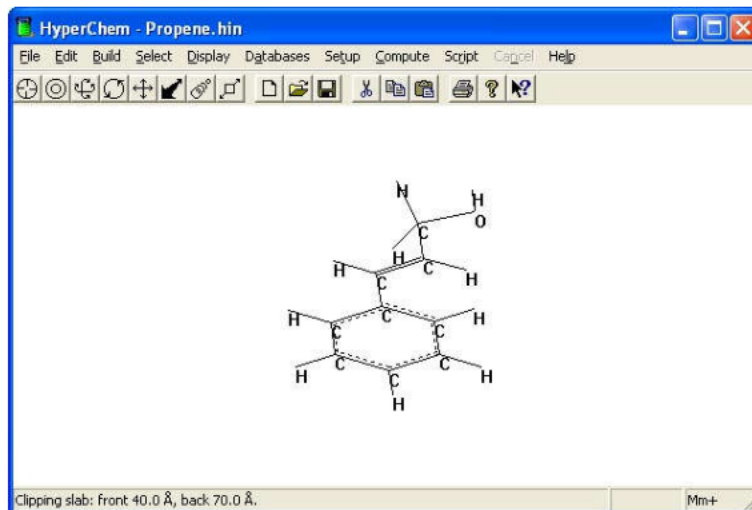
Untuk memutar molekul sepanjang sumbu x dan y , klik-kiri *XY rotation tool*. Setelah itu, seret-kiri kursor secara horizontal untuk memutar molekul mengelilingi sumbu- X , vertikal (mengelilingi sumbu- Y), atau diagonal (mengelilingi bidang- XY). (Anda juga dapat menggunakan tombol-tombol panah pada *papan ketik*.) Coba Anda klik Display-Scale to fit pada Gambar 29, lalu putar molekul 1-hidroksi-3-fenil-2-propena menjadi seperti pada Gambar 31.



Gambar 31 Rotasi Bidang XY

Perputaran pada Sumbu-Z

Untuk memutar molekul sepanjang sumbu z , klik-kiri *Z rotation tool*, lalu seret-kiri secara horizontal ke kanan untuk memutar searah jarum jam atau ke kiri untuk perputaran berlawanan arah jarum jam. Menyeret kiri secara vertikal tidak berpengaruh apa-apa. (Anda juga dapat menggunakan tombol-tombol panah pada papan ketik.) Coba Anda putar molekul pada Gambar 31 menjadi seperti pada Gambar 32.

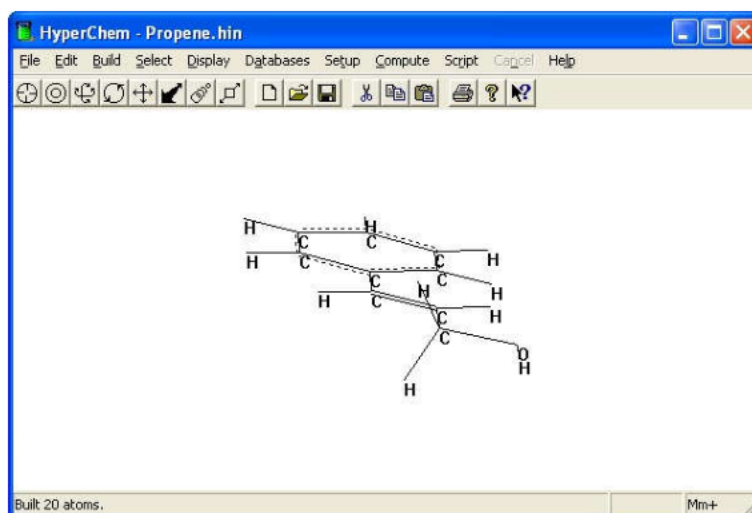


Gambar 32 Putaran Sumbu Z

Pemotongan-Z (*Z-clipping*)

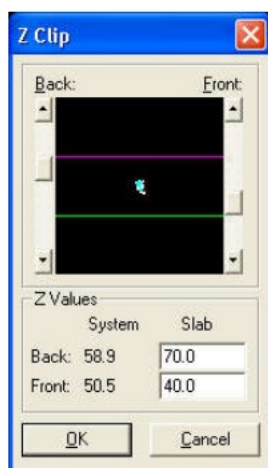
Suatu sistem molekular dapat diiris oleh 2 bidang potong yang saling sejajar dan sejajar pula dengan ruang kerja (bidang-XY). Hanya atom-atom dan ikatan-ikatan di antara kedua bidang itu yang tampak, dan bagian yang tampak ini disebut irisan (*clipping slab*).

Sebagai contoh, putarlah molekul 1-hidroksi-3-fenil-2-propena sehingga cincin benzena terorientasi menuju atau menjauhi bidang potong depan, seperti pada Gambar 33.



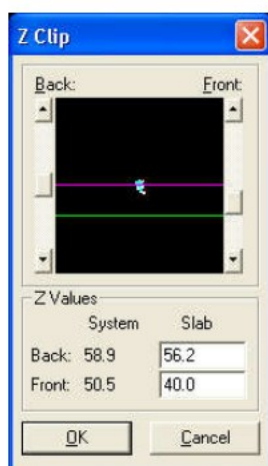
Gambar 33 Pemotongan Z

Kemudian klik-kiri dua kali *Z clipping tool* untuk membuka kotak dialog *Z Clip* (Gambar 34). Kotak dialog ini menggambarkan irisan ditinjau dari atas sistem molekular. Posisi bidang-bidang potong yang membatasi bagian depan dan belakang irisan berturut-turut dinyatakan dengan garis hijau dan ungu. Pada tampilan patokan, posisi mereka diatur sedemikian rupa sehingga ditampilkan sistem molekular yang utuh pada ruang kerja. Anda dapat mengubahnya secara interaktif atau dengan memasukkan nilai-nilai tertentu yang baru untuk salah satu atau kedua bidang itu.

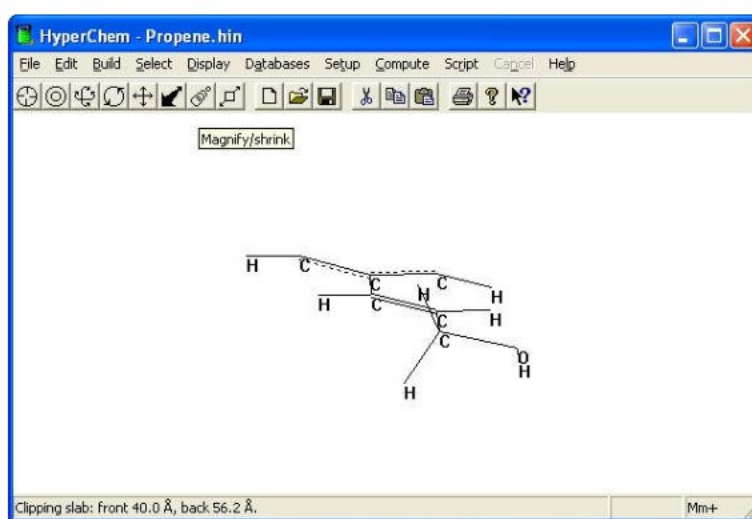


Gambar 34 Mengubah Harga Z

Cobalah berlatih melakukan perubahan secara interaktif sebagai berikut. Seret-kiri kotak gulungan (*scroll box*) yang mengatur bidang potong belakang ke arah bawah sampai bagian belakang molekul teriris, yaitu saat nilai untuk Back: (Slab) lebih kecil daripada Back: (System), misalnya 56.2 (Gambar 35). Klik-kiri OK, maka muncul tampilan seperti pada Gambar 36.



Gambar 35 Mengubah Harga Z



Gambar 36 Modify/Shrink

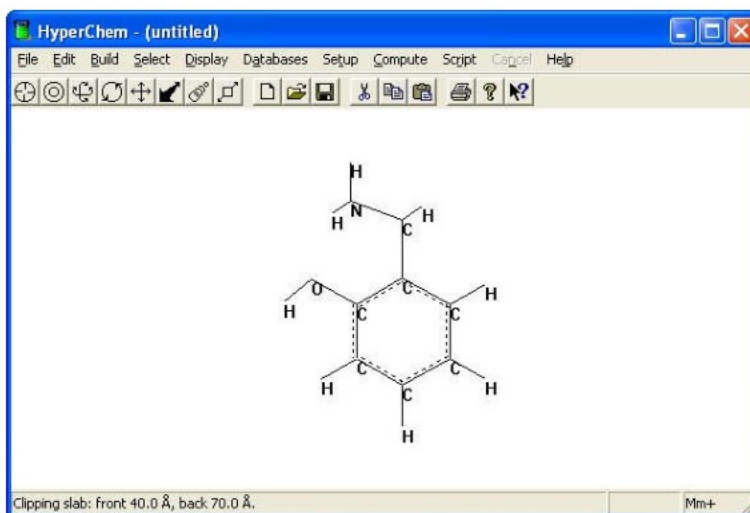
Untuk memunculkan kembali potongan yang hilang, seret-kiri kotak gulungan tadi ke arah atas sampai bidang potong belakang kembali berada di belakang molekul (nilai untuk Back: (Slab) lebih besar daripada Back: (System)), lalu klik-kiri OK.

Pengubahan posisi bidang potong depan juga dapat dilakukan tanpa melalui kotak dialog *Z clip*. Caranya, klik-kiri *Z clipping tool*, lalu seret-kiri ke atas kursor (atau gunakan tombol panah ke atas) di dalam ruang kerja, maka pada baris status, nilai bidang potong depan akan meningkat. Lanjutkan sampai bagian depan molekul teriris, yaitu saat bidang potong depan mencapai sekitar 53Å. Setelah itu, seret-kiri ke bawah kursor (atau gunakan tombol panah ke bawah) sampai keseluruhan molekul tampak lagi, yaitu saat bidang potong depan kembali berada di depan molekul.

BAB 4 MENGUKUR SIFAT-SIFAT STRUKTURAL

Latihan 2:

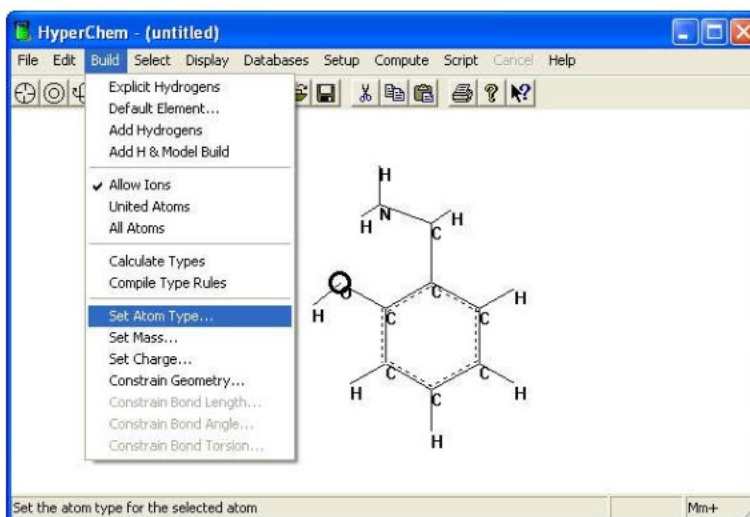
Bersihkan ruang kerja dengan klik-kiri File-New-No, lalu buatlah gambar berikut.



Simpanlah gambar yang Anda buat dalam direktori Latihan dengan nama arsip fenol.HIN.

Sifat-sifat Atom

Saat Anda memilih suatu atom, misalnya atom O pada gambar yang Anda buat di Latihan 2, pada baris status akan tertera nomor atom, jenis atom, serta muatan untuk medan gaya mekanika molekular saat itu. Koordinat x , y , dan z dari atom itu juga ditampilkan. Bersamaan dengan itu, pada menu Build, *item* Set Atom Type, Set Charge, dan Constrain Geometry menjadi aktif, sehingga Anda dapat menetapkan sifat-sifat atomik non-patokan (Gambar 37).

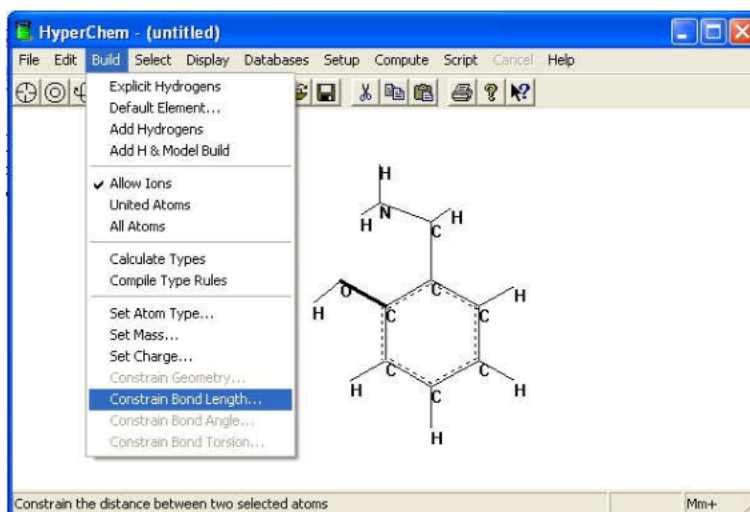


Gambar 37Seting Tipe Atom

Mengukur Panjang Ikatan

Saat Anda memilih suatu ikatan, misalnya ikatan C-O pada gambar yang Anda buat di Latihan 2, panjang ikatan tersebut akan tertera pada baris status. Nilai yang ditampilkan ialah panjang ikatan patokan antaratom dengan jenis dan hibridisasi tertentu, yang tersedia pada perpustakaan HyperChem. Jika panjang ikatan patokan tidak tersedia, HyperChem menggunakan rerata jejari kovalen kedua atom yang berikatan. Anda juga dapat menetapkan panjang ikatan non-patokan dengan

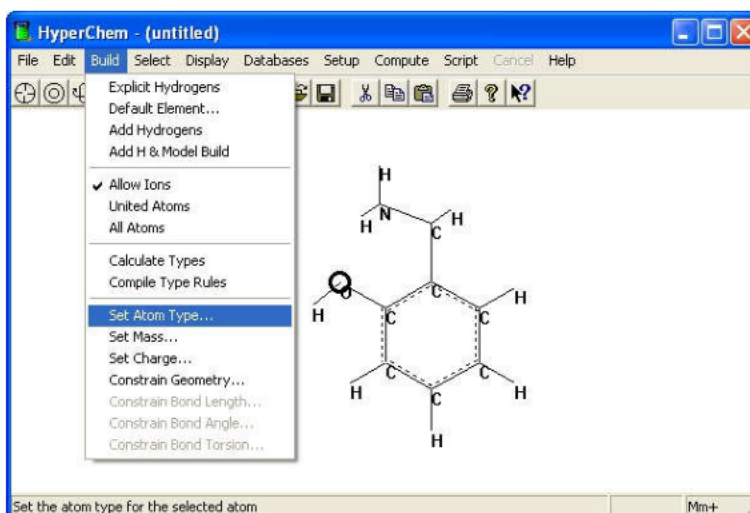
memanfaatkan *item* Constrain Bond Length pada menu Build, yang menjadi aktif saat ikatan dipilih (Gambar 38).



Gambar 38 Menetapkan Panjang Ikatan

Mengukur Sudut Ikatan

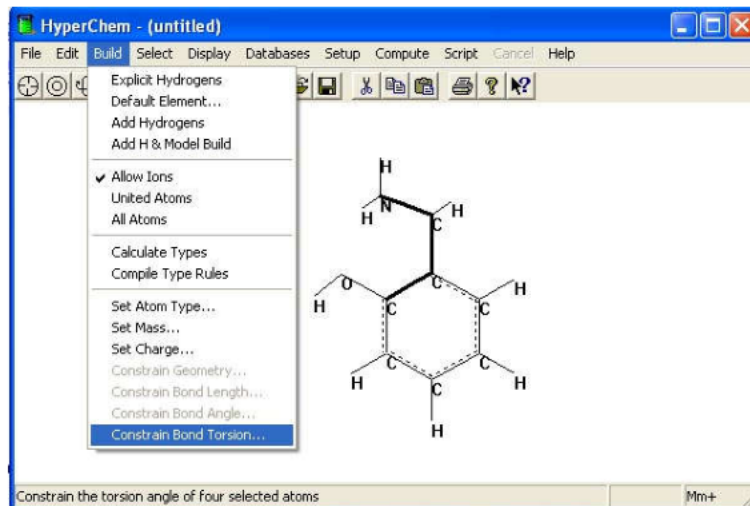
Untuk mengukur sudut ikatan, misalnya $\angle(\text{C-O-H})$ pada gambar yang Anda buat di Latihan 2, seret-kiri menghubungkan kedua atom ujungnya, yaitu dari atom C ke atom H atau sebaliknya, lalu lepaskan *mouse*. Sudut itu akan diberi sorotan dan nilai patokannya, yaitu yang ditetapkan berdasarkan hibridisasi: tetrahedral (109°), trigonal (120°), atau linear (180°), akan tertera dalam baris status. Anda dapat memasukkan sudut ikatan non-patokan menggunakan *item* Constrain Bond Angle pada menu Build, yang menjadi aktif saat Anda memulai pengukuran sudut ikatan (Gambar 39).



Gambar 39 Mengatur Tipe Atom

Mengukur Sudut Torsi

Sudut torsi (empat-atom) A-B-C-D ialah sudut antara A dan D saat diamati sepanjang ikatan B-C (seperti saat Anda membuat proyeksi Newman). Untuk mengukurnya, misalnya torsi C-C-N-H pada gambar yang Anda buat di Latihan 2, seret-kiri menghubungkan kedua atom ujungnya, yaitu dari atom C cincin ke atom H, lalu lepaskan *mouse*. Torsi itu akan diberi sorotan dan baris status menunjukkan nilai -60° (*gauche*). Dengan memanfaatkan *item* Constrain Bond Torsion pada menu Build yang menjadi aktif saat dimulainya pengukuran sudut torsi, Anda dapat menetapkan sudut torsi ikatan non-patokan (Gambar 40).



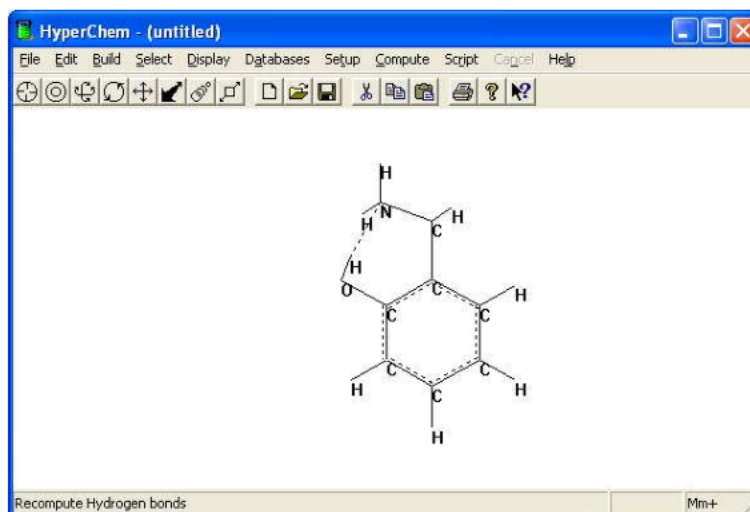
Gambar 40 Menentukan Sudut Torsi

Mengukur Jarak Antaratom yang Tidak Berikatan

Pastikan *item* Multiple Selections pada menu Select terpilih, lalu klik-kiri dua atom mana saja yang tidak berikatan. Jarak di antara mereka tertera pada baris status.

Ikatan Hidrogen

Untuk menampilkan ikatan hidrogen antara atom N dari gugus amino dan atom H dari gugus hidroksil pada gambar yang Anda buat di Latihan 2, aturlah agar ikatan O-H...N mendekati linear. Kemudian klik-kiri Display>Show Hydrogen Bonds, dilanjutkan dengan klik-kiri Display-Recompute H Bonds. HyperChem menampilkan ikatan hidrogen sebagai garis putus-putus (Gambar 41).



Gambar 41 Menampilkan Ikatan Hidrogen

Sekarang cobalah Anda tampilkan ikatan hidrogen antara atom O dari gugus hidroksil dan atom H dari gugus amino.

Uji Mandiri:

Untuk semua soal berikut, kecuali disebutkan lain, gunakan model Sticks. Simpanlah setiap molekul yang Anda buat dalam arsip *.hin dengan nama yang sama dengan nama molekul itu.

1. Buatlah struktur tiga dimensi dari molekul diklorometana. Tentukan panjang ikatan C-H dan C-Cl. Hubungkan hasil yang Anda peroleh dengan jejari atom dan elektronegativitas.
2. Buatlah struktur tiga dimensi dari 3-heksen-5-una. Bandingkan panjang ikatan C-C, C=C, dan C≡C, lalu bandingkan pula sudut ikatan di sekeliling atom C yang berhibridisasi sp^3 , sp^2 , dan sp .
3. Buatlah model Balls and Cylinders tiga dimensi dari n -butana. Berapakah sudut torsi empat atom C pada struktur yang dibuat oleh Model Builder? Apakah HyperChem secara otomatis menggambarkan konformer yang paling stabil?
4. Buatlah struktur tiga dimensi dari asetofenon. Tunjukkan dari panjang ikatan C-C dan sudut ikatan C-C-C bahwa cincin fenil merupakan segienam beraturan. Apakah panjang ikatan C=O sama dengan C=C pada soal 2; jelaskan.
5. Buatlah struktur tiga dimensi dari asam δ -hidroksikaproat. Bandingkan panjang ikatan O-H pada gugus hidroksil dan gugus karboksil. Bandingkan pula panjang ikatan C=O karboksil dengan C=O karbonil pada soal 4. Beri penjelasan seperlunya.
6. Buatlah struktur tiga dimensi dari N -metiletanamida. Jelaskan mengapa panjang kedua ikatan C-N pada N -metiletanamida tidak sama.
7. Buatlah struktur tiga dimensi dari asetonitril. Apakah panjang ikatan C≡N sama dengan C≡C pada soal 2; jelaskan.
8. Buatlah struktur tiga dimensi dari δ -valerolakton. Aturlah tampilan struktur yang dibuat oleh Model Builder sehingga terlihat konformasi kursi.
9. Buatlah struktur tiga dimensi dari asam o -hidroksibenzoat. Gambarkan semua ikatan hidrogen intramolekul yang mungkin pada molekul tersebut.
10. Buatlah struktur hibrida tiga dimensi dari difenil-diazena (suatu senyawa azo) yang menunjukkan sistem ikatan terkonjugasi.

BAB 5 MEMINIMUMKAN ENERGI SUATU SISTEM

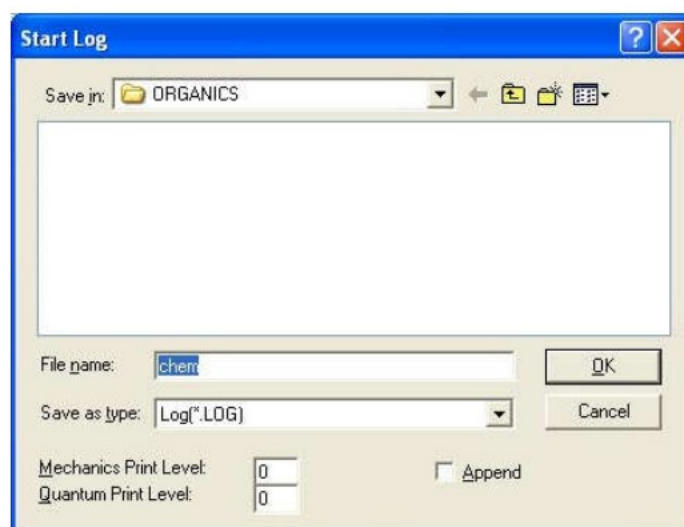
Proses meminimuman energi dilakukan dengan mengubah geometri molekular sistem menuju konformasi yang lebih stabil, yakni struktur molekular yang energinya relatif tidak berubah dengan perubahan sangat kecil pada geometri. Dengan kata lain, gradien (atau gaya), yaitu laju perubahan (turunan pertama) energi total terhadap perpindahan dalam arah x , y , atau z pada koordinat Cartesius, mendekati nol, yang dikenal sebagai titik stasioner pada permukaan energi potensial. Apabila konformasi yang stabil itu meningkat energinya akibat perubahan kecil pada parameter-parameter geometrik, ia diacu sebagai minimum. Jika energi menurun oleh perubahan kecil pada satu atau lebih dimensi, tetapi tidak pada semua dimensi, ia merupakan titik pelana (*saddle point*).

Sistem molekular dapat memiliki banyak minimum; yang energinya terendah disebut minimum global, sedangkan sisanya disebut minimum-minimum lokal. Dalam bab ini, Anda akan menghitung tiga titik stasioner untuk sikloheksana: kursi, perahu, dan biduk-belit. Pada setiap bentuk, dilakukan optimalisasi mekanika molekular, lalu energi mereka dibandingkan untuk menentukan konformasi dengan energi minimum global.

Menyimpan Arsip Log

Baris status menampilkan hasil-hasil yang berkenaan dengan suatu perhitungan. Anda dapat menyimpan pesan ini, dan informasi lainnya yang terkait dengan perhitungan, dalam suatu arsip log. Hal ini memudahkan Anda untuk mencetak, membuat plot, atau menempelkan informasi dari arsip log ke dalam naskah.

Mula-mula klik-kiri File-Start Log, maka muncul kotak dialog Start Log (Gambar 78).



Gambar 78 Start Log

Anda dapat menggunakan nama arsip patokan (chem.log) atau memasukkan nama lain, yang dapat berekstensi apa saja, pada kotak teks File Name:. Jika Anda menggunakan nama arsip yang sudah ada, saat mengklik-kiri OK, HyperChem akan menanyakan apakah isi arsip itu akan Anda gantikan (*replace*) dengan informasi hasil perhitungan kimiawi yang baru. Jika ya, pilihlah Yes, tetapi jika Anda hanya ingin menambahkan (*append*) informasi itu pada isi arsip lama, pilihlah No. Setelah itu, berilah tanda \checkmark pada tombol radio Append, dan klik-kiri OK. Untuk latihan ini, Anda gunakan arsip chem.log.

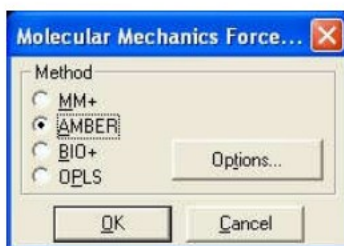
Anda hanya dapat memiliki satu arsip log yang aktif setiap waktu. Jika HyperChem sedang menggunakan arsip log lain, *item* Start Log pada menu File tidak dapat digunakan. Arsip log aktif akan mengumpulkan hasil perhitungan apapun yang Anda lakukan. Informasi yang dapat disimpan berjumlah 1–9 bergantung pada *settings* yang digunakan untuk Mechanics Print Level dan Quantum Print Level pada kotak dialog Start Log. Disarankan untuk menggunakan nilai 1–3, sebab jika 4–9,

arsip log dapat menggunakan beberapa MB selama optimalisasi geometri. Untuk menambahkan komentar pada suatu arsip log, klik-kiri File-Log Comments, lalu ketikkan komentar yang ingin ditambahkan, dan klik-kiri OK.

Memilih Medan Gaya

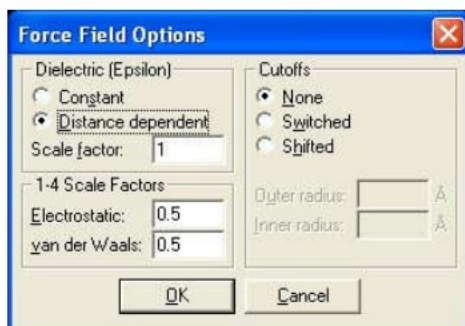
Ada dua macam metode perhitungan yang disediakan oleh HyperChem, yaitu metode mekanika molekular, yang merupakan metode perhitungan Newton klasik, serta metode mekanika kuantum (semiempiris atau *ab initio*). Untuk melakukan optimalisasi mekanika molekular, yang digunakan dalam bab ini, Anda terlebih dulu harus memilih salah satu medan gaya yang disediakan oleh HyperChem. Pembahasan tentang jenis-jenis medan gaya beserta fungsinya berada di luar cakupan penuntun ini.

Pertama-tama, Anda klik-kiri Setup-Molecular Mechanics, lalu pada kotak dialog Molecular Mechanics Force Field (Gambar 79), pilihlah AMBER sebagai medan gaya. Medan gaya ini dikembangkan untuk protein dan asam nukleat, dan memungkinkan Anda memilih simulasi semua-atom atau kesatuan-atom. Pilihan kesatuan-atom memperlakukan kelompok-kelompok atom tertentu sebagai sebuah atom, dengan satu jenis atom.



Gambar 79 Pilihan Medan Gaya

Kemudian klik-kiri Options untuk membuka kotak dialog Force Field Options (Gambar 80).



Gambar 80 Item Medan Gaya

Kotak Dielectric permittivity (Epsilon) digunakan untuk menentukan nilai tetapan dielektrik (ϵ), suatu faktor yang memodifikasi interaksi muatan-muatan (dan potensial elektrostatik). Tersedia dua pilihan, yaitu Constant dan Distance dependent. Pilihan pertama berarti ϵ bernilai konstan, yang cocok untuk sistem dalam fase gas atau dalam pelarut yang tertentu (eksplisit), misalnya air. Pilihan kedua berarti nilai ϵ bergantung pada jarak antaratom, dengan interaksi Coulomb menurun sebanding dengan $1/r^2$ dan bukan $1/r$, yang berguna untuk mensimulasikan pengaruh pelarut. Untuk Constant, $\epsilon = (\text{permitivitas ruang hampa}) \times (\text{faktor skala})$, sedangkan untuk Distance dependent, $\epsilon = (\text{permitivitas ruang hampa}) \times (\text{faktor skala}) \times (\text{pemisahan antaratom})$. Nilai faktor skala minimal 1,0, dan nilai patokan sebesar 1,0 cocok untuk sebagian besar sistem. Dalam latihan ini, Anda tidak menambahkan pelarut tertentu, maka pilihlah Distance dependent, dan gunakan Scale factor: 1.0.

Pada kotak 1-4 Scale Factors, isikan 0.5 untuk Electrostatic maupun van der Waals. Kedua faktor skala itu dapat bernilai 0–1, tetapi karena parameter-parameter AMBER diturunkan dengan kedua faktor skala itu diset ke 0,5, nilai inilah yang lazim digunakan jika bekerja dengan medan gaya

tersebut. Interaksi nonikatan (van der Waals dan elektrostatis) di antara atom-atom yang dipisahkan oleh tepat tiga ikatan akan dikalikan dengan faktor-faktor skala tersebut.

Kotak *Cutoffs* digunakan untuk menentukan batas jarak dalam menghitung interaksi nonikatan. Pilihan None berarti semua interaksi nonikatan dihitung, dan merupakan patokan untuk sistem *in vacuo*. Untuk sistem molekular dalam kotak periodik, pilihan ini dihindari karena dapat menyebabkan diskontinuitas pada permukaan potensial. Sebagai gantinya, HyperChem memilih Switched. Pilihan ini merupakan suatu fungsi yang memperhalus, yang digunakan dari jejari dalam ke jejari luar, dan secara bertahap menurunkan interaksi nonikatan sampai bernilai nol. Anda dapat menggantinya dengan Shifted, yang juga merupakan fungsi yang memperhalus, tetapi digunakan dari nol ke jejari sebelah luar, dan secara bertahap menurunkan interaksi nonikatan sampai bernilai nol. Sekali lagi, karena Anda tidak menggunakan pelarut tertentu, pilihlah None, lalu klik-kiri OK.

Setelah itu, klik-kiri Setup>Select Parameter Set. Pada kotak dialog Select Amber Parameter Set, pilihlah amber2, dan klik-kiri OK (Gambar 81).

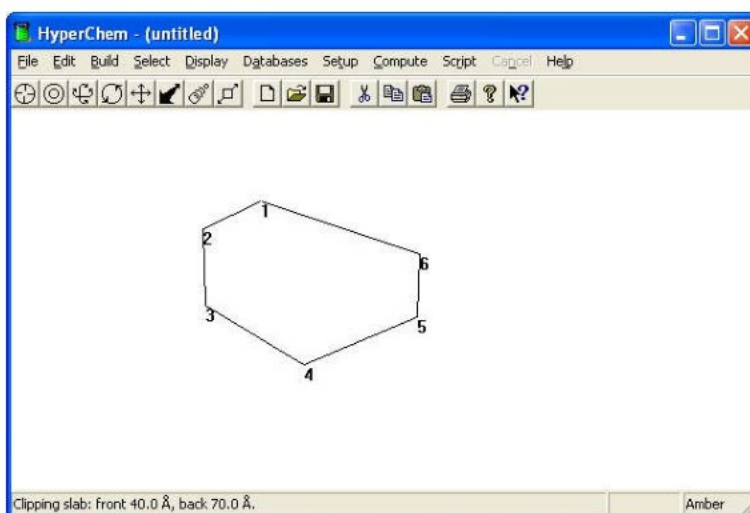


Gambar 81 Parameter Amber

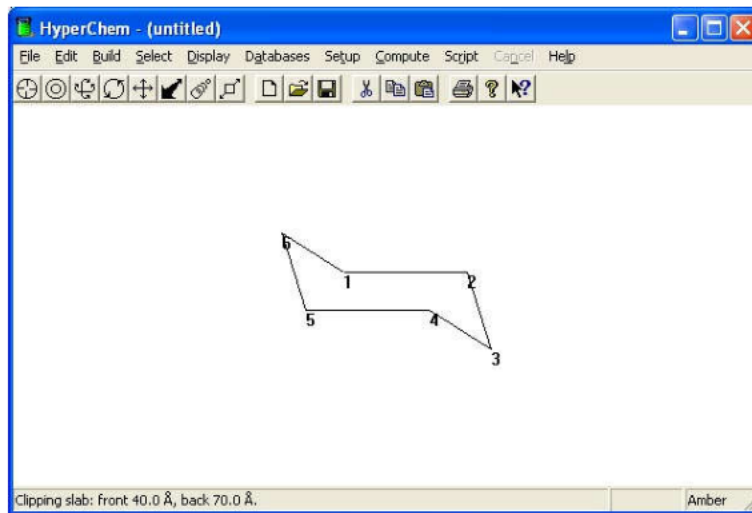
Membangun Sikloheksana Kursi

Latihan 3:

1. Buatlah sketsa dua dimensi untuk sikloheksana, lalu beri label angka pada atom-atomnya. Ada banyak kemungkinan sketsa yang Anda buat; salah satunya diberikan berikut ini.



2. Ubahlah menjadi sketsa tiga dimensi, hilangkan semua atom hidrogen yang ada, lalu putar dan geser struktur sampai menjadi seperti berikut ini.



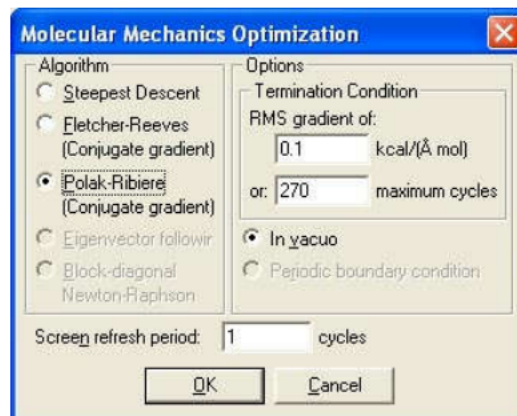
- Simpanlah gambar yang Anda buat dalam arsip sikloheksana.hin pada direktori Latihan.
3. Tunjukkan bahwa semua ikatan C-C panjangnya 1,54 Å, semua sudut C-C-C besarnya 109,47° (tetrahedral) dan semua sudut torsi C-C-C-C besarnya 60° (konformasi silang).

Melakukan Perhitungan Titik Tunggal

Perhitungan titik tunggal (*single point calculation*) berguna untuk memperoleh energi total dalam kkal mol⁻¹ dan gradien akar-purata-kuadrat (RMS) dalam kkal mol⁻¹ Å⁻¹ untuk konfigurasi saat itu dari suatu sistem molekular atau dari atom-atom terpilih. Lakukan perhitungan titik tunggal pada struktur sikloheksana yang Anda buat pada Latihan 3 dengan mengklik-kiri Compute-Single Point. (Perhatikan munculnya ikon Newton saat berlangsung-nya perhitungan mekanika molekular.) Setelah perhitungan selesai, pada baris status akan tertera Energy = 1.64 dan Gradient = 3.02, yang secara otomatis disimpan dalam arsip chem.log. Dengan gradien yang cukup besar (3,02), dapat dikatakan bahwa struktur siklo-heksana yang dibuat oleh Model Builder bukanlah suatu minimum lokal menggunakan medan gaya AMBER. Anda akan mengoptimumkan struktur tersebut pada subbab berikut.

Mengoptimumkan Struktur

Pada menu Compute pilihlah *item* Geometry Optimization untuk membuka kotak dialog Molecular Mechanics Optimization (Gambar 82).



Gambar 82 Algoritma Optimasi Struktur

Pada kotak Algorithm, tersedia lima pilihan metode algoritme (dua di antaranya tidak aktif) yang dapat digunakan oleh HyperChem untuk menghitung geometri dengan energi potensial minimum dari suatu sistem molekular atau atom-atom terpilih. Kelima metode itu tidak akan dibahas secara rinci dalam penuntun ini. Untuk tujuan umum, metode Polak Ribiere merupakan pengoptimalisasi yang baik, maka Anda pilih metode tersebut. Baik metode Fletcher-Reeves maupun Polak-Ribiere

melakukan serangkaian pencarian (atau siklus) satu-dimensi-onal dalam arah gradien konjugat (negatif dari gradien saat itu).

Kotak Termination condition digunakan untuk mengeset kondisi (gradien RMS atau siklus maksimum) untuk mengakhiri perhitungan. Kisaran praktis untuk nilai gradien RMS ialah 10^{-3} –0.1. Nilai kurang dari 10^{-3} tidak mungkin karena adanya galat pembulatan numeris, sedangkan nilai lebih dari 0,1 dapat digunakan untuk perhitungan kira-kira secara cepat. Anda gunakan nilai patokan untuk gradien RMS, yaitu 0.1. Sementara itu, kisaran praktis untuk jumlah siklus maksimum ialah 100–1000. Anda gunakan pula nilai patokan-nya, yaitu 270 ($15 \times$ jumlah atom dalam sikloheksana).

Untuk peubah lainnya, Anda gunakan kondisi patokan, yakni ‘In vacuo’ aktif dan Screen refresh period: 1 cycles. Pilihan ‘In vacuo’ berarti perhitungan dilakukan tanpa kondisi batas periodik. Ini menjadi satu-satunya pilihan apabila sistem tidak diset dalam kotak periodik. Pilihan ‘Periodic boundary conditions’ ialah kebalikan dari ‘In vacuo’, dan hanya aktif jika Anda telah menggunakan pilihan menu Periodic Box. Sementara itu, Screen refresh period merupakan frekuensi menunjukkan hasil perhitungan pada ruang kerja selama siklus optimalisasi. Nilainya dapat berupa bilangan bulat dari 1 sampai 32,767.

Setelah semua peubah untuk optimalisasi Anda set, perhitungan dapat dilakukan dengan klik-kiri OK. Optimalisasi geometri dimulai, dan informasi tentang proses itu ditampilkan pada baris status. Setelah beberapa waktu, proses selesai, dan pada baris status, akan tertera Energy = 1.33 dan Gradient = 0.07. Tampak bahwa optimalisasi (peminimuman energi) menurunkan gradien dengan sangat bermakna. Jumlah siklus ialah jumlah arah pencarian yang digunakan, sedangkan jumlah titik ialah jumlah evaluasi energi dan gradien.

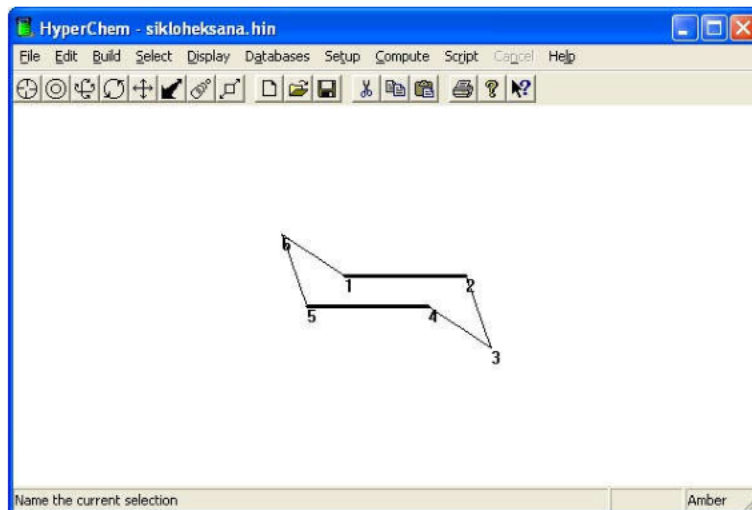
Latihan 4:

1. Tunjukkan bahwa akibat peminimuman energi, panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut torsi sistem berturut-turut berubah menjadi 1,53 Å; 110,2°; dan 58,0°.
2. Pada arsip log, berilah komentar berikut:
‘Struktur sikloheksana dengan energi minimum lokal memiliki sudut ikatan yang sedikit lebih besar daripada tetrahedral, sedangkan sudut torsinya menurun 2° dibandingkan dengan struktur yang dibangun oleh model.’

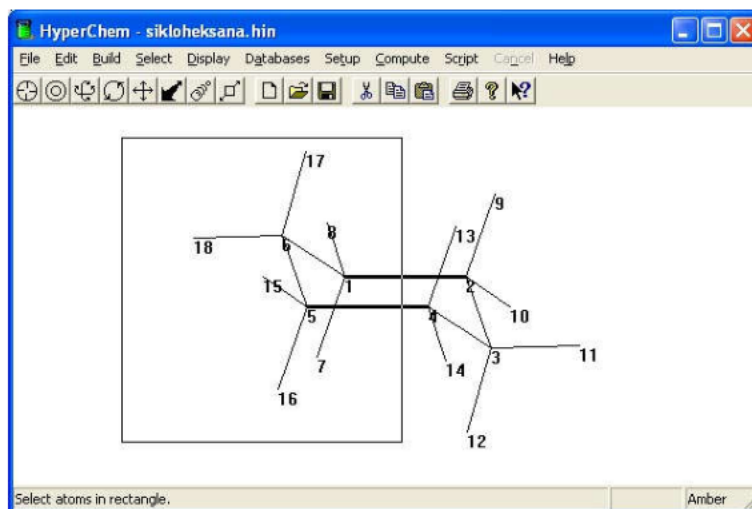
Mengubah Sikloheksana Kursi Menjadi Perahu

Anda dapat mengubah konformasi kursi menjadi perahu dengan mencerminkan salah satu ujung molekul sikloheksana. Caranya ialah sebagai berikut.

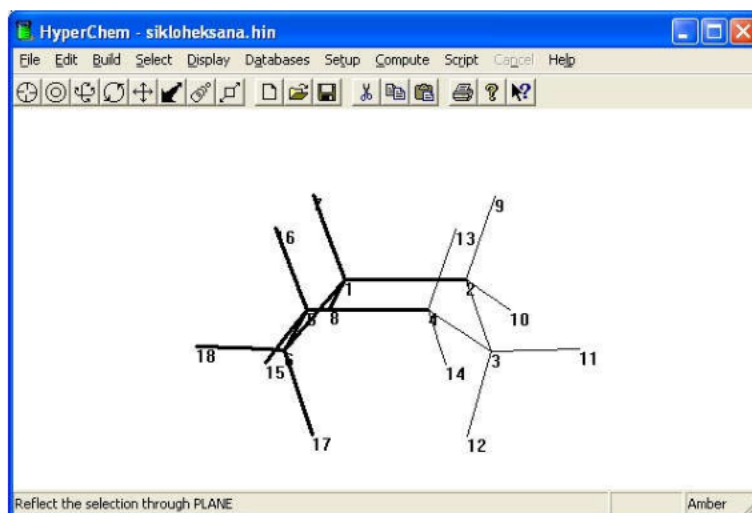
1. Pastikan bahwa *item* Multiple Selections pada menu Select aktif, lalu buatlah bidang cermin dengan memilih ikatan 1-2 dan 4-5 (Gambar 83), dan namai pilihan itu ‘PLANE’.
2. Tampilkan atom-atom hidrogen pada sikloheksana jika perlu, dan buatlah daerah pemilih-an persegi panjang yang mencakup semua atom (karbon dan hidrogen) pada salah satu sisi dari ikatan-ikatan terpilih tadi (misalnya, Gambar 84).
3. Klik-kiri Edit-Reflect, maka atom-atom terpilih akan dicerminkan pada bidang PLANE, dan diperoleh konformasi perahu dari sikloheksana (Gambar 85).



Gambar 83 Sikloheksana Kursi

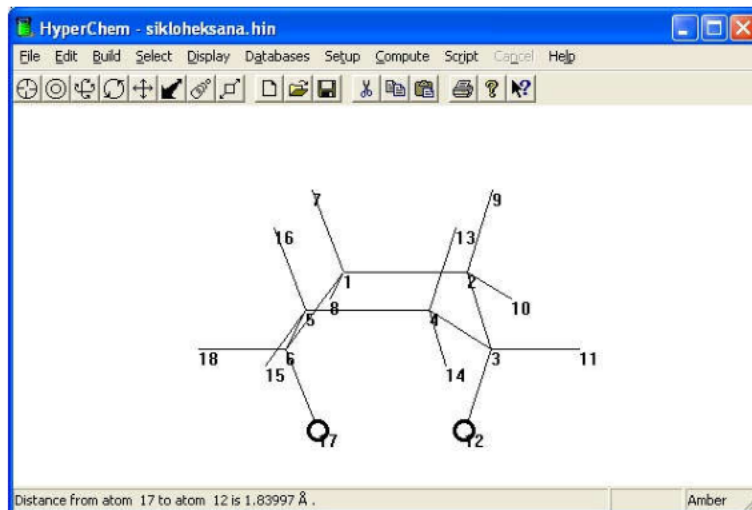


Gambar 84 Memilih Bagian Tertentu



Gambar 85 Mengubah Posisi Bagian Terpilih

Klik-kanan pada daerah kosong untuk membatalkan semua pilihan sebelumnya, lalu ukurlah jarak antara atom-atom hidrogen aksial pada C3 dan C6 (Gambar 86).



Gambar 86 Bentuk akhir Sikloheksana Perahu

Jarak yang tertera pada baris status hanya 1,84 Å. Jarak ini sangat dekat untuk atom-atom yang tidak berikatan dan menimbulkan apa yang disebut ‘interaksi tiang-bendera’, yang menyebabkan kurang stabilnya konformasi perahu.

Latihan 5:

Optimumkan konformasi perahu dari sikloheksana, dengan menggunakan peubah-peubah yang sama seperti pada optimalisasi konformasi kursi. Berapakah nilai energi dan gradien serta jarak antara kedua atom hidrogen aksial pada konformasi perahu yang optimum ini?

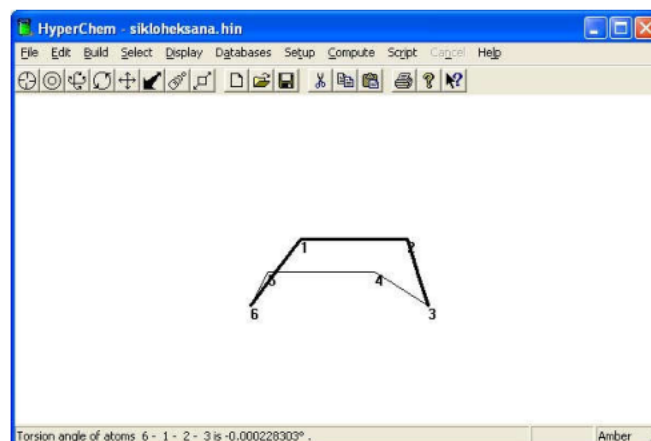
Jawaban: Energy: 8.31; Gradient: 0.08; H-H distance: 2.28 Å.

Perhatikan bahwa peminimuman energi membuat struktur perahu menjadi semakin datar dan kedua atom hidrogen aksial akan semakin menjauh satu sama lain. Bidang simetri pada struktur awal akan menyeimbangkan semua gaya yang tegak lurus pada bidang itu. Arah pencarian pengoptimalisasi didasarkan pada gaya-gaya ini, maka semua arah pencarian memiliki bidang simetri yang sama. Karena itu, konformasi perahu optimum merupakan suatu titik pelana, yang menjadi minimum terhadap semua dimensi, kecuali terhadap bidang simetri.

Mengubah Sikloheksana Perahu Menjadi Biduk-Belit

Sebelum mengubah sikloheksana perahu menjadi biduk-belit, klik-kanan pada daerah kosong untuk membatalkan semua pilihan sebelumnya, lalu inaktifkan *item* Show Hydrogens pada menu Display. Setelah itu, lakukanlah prosedur berikut ini.

1. Pilihlah sudut torsi empat-atom karbon dengan secara berurutan memilih ikatan 6-1, 1-2, dan 2-3 (Gambar 87).



Gambar 87 Bentuk Biduk Belit

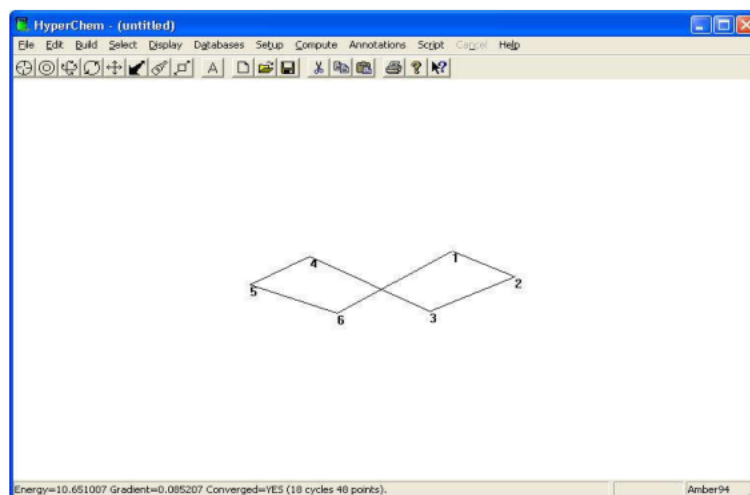
2. Klik-kiri Build-Constrain Bond Torsion. Pada kotak dialog Constrain Bond Torsion (Gambar 88), pilih Other dan ketik 30, lalu klik-kiri OK.



Gambar 88 Harga Torsion

Posisi karbon-6 akan diubah sedemikian rupa sehingga diperoleh sudut torsi empat-atom karbon sebesar 30°. Apabila Anda melakukan pemilihan ikatan dengan urutan sebaliknya, maka posisi karbon-3 yang akan diubah.

3. Batalkan pilihan atas torsi dengan klik-kanan pada daerah kosong.
4. Klik-kiri Build-Add H and Model Build atau klik-kiri dua kali *Selection tool* untuk memperoleh tampilan seperti pada Gambar 89.



Gambar 89 Build Molecule

Latihan 6:

Optimumkan konformasi biduk-belit dari sikloheksana, dengan menggunakan peubah-peubah yang sama seperti pada optimalisasi konformasi kursi. Berapakah nilai energi dan gradien dari konformasi biduk-belit yang optimum ini? Setelah itu, pada arsip log berilah komentar berikut: 'Bentuk biduk-belit dari sikloheksana ialah minimum lokal sejati.'

Jawaban: Energy: 7,22; Gradient: 0,07.

Analisis Hasil

Tabel 3 meringkaskan energi dan gradien untuk ketiga konformasi sikloheksana setelah optimalisasi geometri.

Tabel 3

	Kursi	Perahu	Biduk-belit
Energy	1,33	8,31	7,22
Gradien	0,07	0,08	0,07

Struktur kursi dan biduk-belit memiliki energi lebih rendah daripada struktur perahu, dan bentuk kursi merupakan minimum global. Energi mutlak untuk perhitungan-perhitungan ini tidak bermakna, tetapi Anda dapat membandingkan energi relatif dengan percobaan (Tabel 4).

Tabel 4		
HyperChem Eksperimental		
ΔE (perahu–kursi)	6,98	6,9
ΔE (biduk belit–kursi)	5,89	5,3

Menutup Arsip Log

Untuk berhenti merekam arsip log, klik-kiri File-Stop Log. Tanggal dan waktu saat Anda berhenti merekam akan dicantumkan. Anda dapat membukanya kembali menggunakan penyunting teks seperti Notepad, atau Write yang tercakup dalam Microsoft Windows, atau WordPad yang tercakup dalam Windows 95. Jika muncul kotak pesan peringatan “*Do you want to convert ...*”, pilihlah No Conversion.

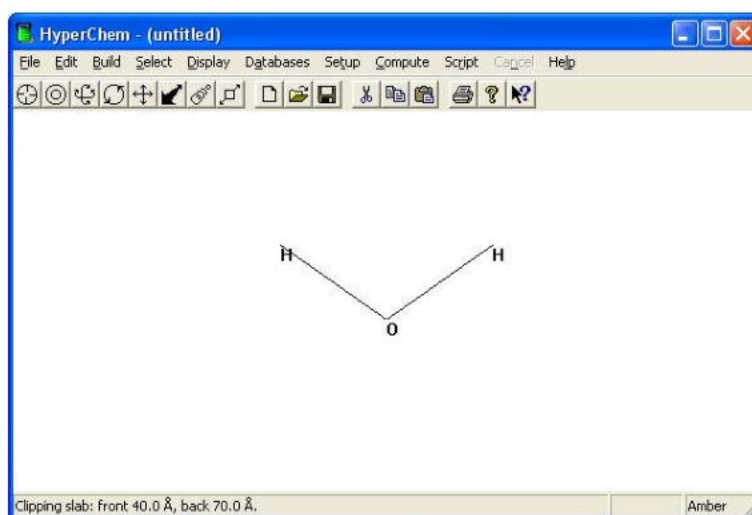
BAB 6 PERHITUNGAN ORBITAL MOLEKULER

Dalam bab ini, molekul air digunakan untuk perhitungan orbital molekuler. Karena itu, pertama-tama, buatlah sketsa tiga dimensi dari molekul air. Kemudian putarlah keseluruhan molekul air sedemikian rupa sehingga sumbu inersial sekundernya, yakni sumbu simetri dalam bidang molekul, sejajar dengan sumbu-Y. Caranya, klik-kiri Edit-Align Molecules untuk membuka kotak dialog Align Molecules, lalu pilihlah Secondary pada kotak Align, dan Y Axis pada kotak With (Gambar 106).



Gambar 106 Sketsa 3 Dimensi

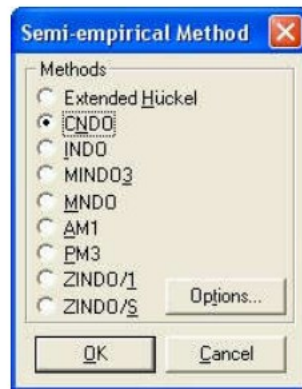
Pastikan bahwa Minor Axis dimatikan, karena Anda tidak ingin menentukan suatu penjajaran sekunder, lalu klik-kiri OK, maka molekul air akan terorientasi seperti pada Gambar 107. Simpanlah struktur yang Anda buat dalam arsip h2o.hin pada direktori Latihan.



Gambar 107 Molekul Air Bentuk Stik

Menghitung Muatan Atomik (Fungsi Gelombang)

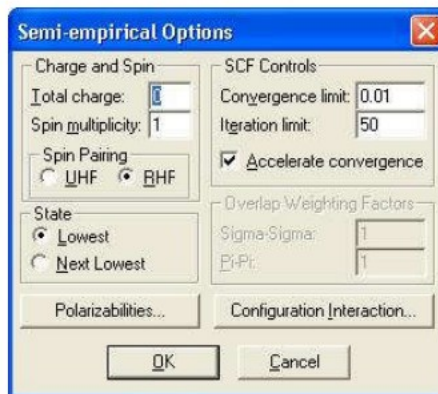
Mula-mula, klik-kiri Display-Labels-Charge-OK untuk memberi label muatan atom pada molekul air. Akan diperoleh muatan 0.00 untuk semua atom yang menunjukkan bahwa belum ada muatan yang diset untuk molekul itu. Untuk menghitung muatan atomik tersebut, klik-kiri Setup-Semi-empirical, lalu pada kotak dialog Semi-empirical Method (Gambar 108), pilihlah metode CNDO.



Gambar 108 Pilihan Metode Semi empirik

Selain Extended Hückel, semua metode mekanika kuantum semiempiris yang disediakan oleh HyperChem merupakan metode Self-Consistent Field (SCF). Metode CNDO adalah metode SCF paling sederhana, yang bermanfaat untuk menghitung sifat-sifat elektronik keadaan-dasar dari sistem kulit-terbuka atau -tertutup, optimalisasi geometri, dan energi total. Pembahasan rinci tentang metode-metode itu berada di luar cakupan penuntun ini.

Klik-kiri Options, maka muncul kotak dialog Semi-empirical Options, lalu masukkan perubahan-perubahan seperti pada Gambar 109.



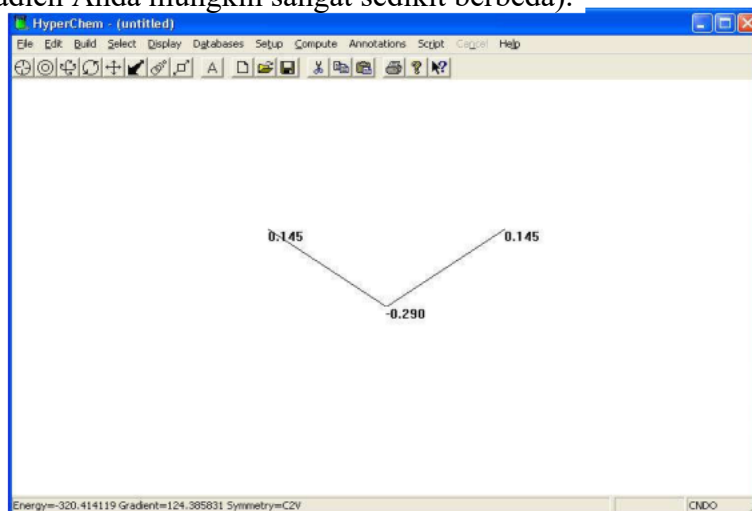
Gambar 109 Item Semi Empirik

1. Muatan total ialah 0, karena air merupakan molekul netral. Kation memiliki muatan total positif, sedangkan muatan total anion negatif.
2. Nilai multiplisitas spin total ($2S+1$; S = spin elektron total dari sistem) ialah 1 (singlet) yang mengasumsikan bahwa air merupakan sistem tertutup. Suatu sistem terbuka dapat memiliki multiplisitas 2, 3, 4 (doblet, triplet, kuartet), atau lebih tinggi.
3. Untuk menghitung interaksi spin, digunakan perhitungan SCF dengan metode Restricted Hartree-Fock (RHF), yang mensyaratkan bahwa sepasang spin elektron menempati orbital ruang (*spatial orbital*) yang sama, dan bahwa sebuah orbital dapat ditempati oleh elektron tunggal. Jika digunakan metode Unrestricted Hartree-Fock (UHF), setiap jenis spin elektron akan ditempatkan pada orbital-orbital ruang yang terpisah (α dan β).
4. Perhitungan diset dengan limit konvergensi (konvergensi = keadaan menuju satu titik temu) 0,0001 dan limit ulangan (iterasi) 50. Ini berarti perhitungan berakhir apabila sebelum ulangan ke-50, perbedaan energi setelah dua ulangan berurutan kurang dari 0,0001 kkal mol⁻¹, atau jika telah dilakukan 50 ulangan, sekalipun perbedaan energi masih lebih dari 0,0001 kkal mol⁻¹. Apabila saat limit ulangan tercapai, perhitungan masih jauh dari konvergensi, atau jika energi sistem berosilasi, hasilnya dapat menjadi tidak tepat. Semakin kecil limit konvergensi dan semakin besar limit ulangan, fungsi gelombang yang diperoleh akan semakin ajek. Nilai patokan mereka berturut-turut 0,01 kkal mol⁻¹ dan 50, sedangkan kisaran praktisnya berturut-turut 1–10⁻³

dan 50–200. Nilai limit konvergensi yang kecil dan limit ulangan yang besar diperlukan saat mencari keadaan peralihan.

5. Perhitungan dilakukan pada keadaan elektronik terendah (Lowest) dari multiplisitas spin yang digunakan, tanpa akselerasi konvergensi khusus. Keadaan yang terendah berikutnya (Next Lowest) ialah keadaan tereksitasi secara elektronik yang pertama.

Klik-kiri OK dua kali, lalu klik-kiri Compute-Single Point untuk melakukan perhitungan titik tunggal. (Perhatikan munculnya ikon HyperNDO saat berlangsungnya perhitungan mekanika kuantum semi-empiris.) Energi, gradien, dan muatan atomik seharusnya seperti pada Gambar 110. (Nilai energi dan gradien Anda mungkin sangat sedikit berbeda).

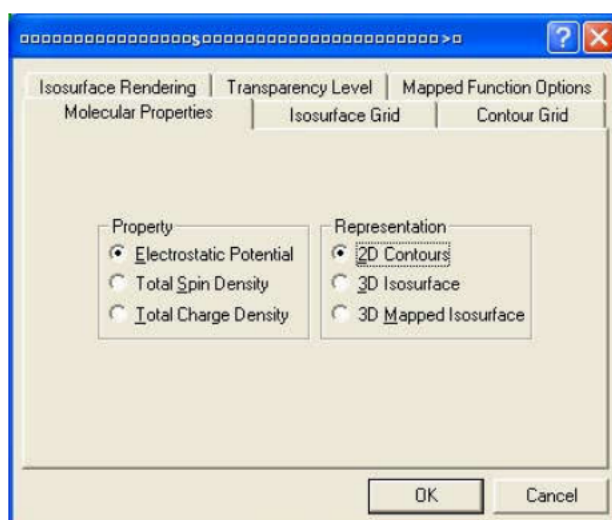


Gambar 110 Hasil Single Point

Membuat Plot Potensial Elektrostatik

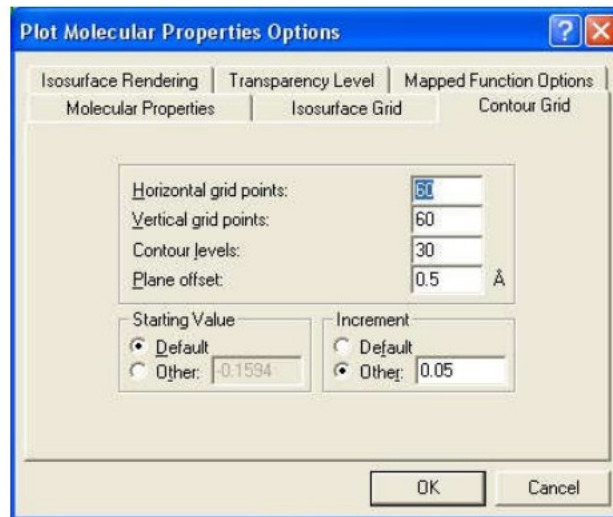
Setelah menghitung fungsi gelombang, Anda dapat menampilkan peta kontur dari potensial elektrostatik. Membuat plot potensial elektrostatik mungkin memerlukan lebih banyak waktu daripada menghitung fungsi gelombang. Ini disebabkan nilai-nilai harus dihitung pada sejumlah besar titik grid untuk memperoleh kontur.

Mula-mula Anda hilangkan label atom, lalu klik-kiri Compute-Plot Molecular Graphs untuk membuka kotak dialog Plot Molecular Graphs Options (Gambar 111).



Gambar 111 Plotting Potensial Elektrostatik

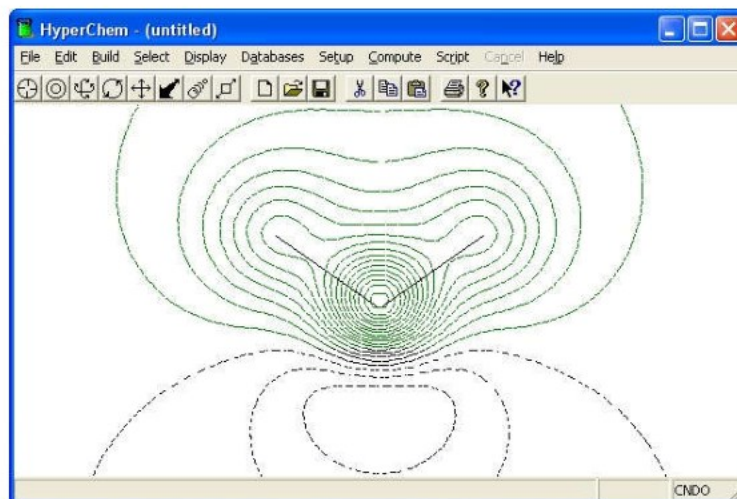
Pilihlah Electrostatic Potensial sebagai jenis grafik yang hendak Anda tampilkan, dengan gambaran 2D Contours. Kemudian klik-kiri 'tab' Contour Grid; pada lembar sifat (*property sheet*) Contour Grid, masukkan peubah-peubah seperti pada Gambar 112.



Gambar 112 Item Sifat Molekuler

1. Nilai 60 untuk Horizontal- dan Vertical grid points berarti setiap garis kontur horizontal maupun vertikal merupakan hasil interpolasi nilai-nilai potensial elektrostatik dari 60 titik grid. Dengan kata lain, resolusi garis kontur horizontal maupun vertikal adalah 60. Nilai patokan ialah 45, sedangkan kisarannya 2 sampai dengan 8,172.
2. Nilai 30 untuk Contour levels artinya peta kontur potensial elektrostatik disusun oleh 30 garis kontur. Nilai patokan ialah 15, sedangkan kisarannya 1 sampai dengan 32,767.
3. Plane offset sebesar 0,5 Å berarti bidang patokan tempat membuat peta kontur, yang terletak sejajar dengan ruang kerja (bidang-XY), digerakkan 0,5 Å sepanjang sumbu-Z dari pusat massa atom atau ikatan yang dipilih, atau jika tidak ada pilihan aktif, dari pusat massa sistem keseluruhan, menuju pengamat. Jika digerakkan sepanjang sumbu-Z men-jauhi pengamat, maka *plane offset* bernilai negatif.

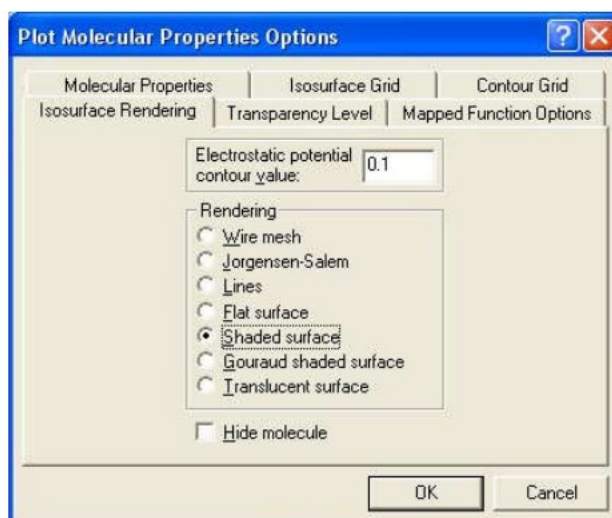
Klik-kiri OK, dan dihasilkan peta kontur potensial elektrostatik seperti pada Gambar 113.



Gambar 113 Kontur Potensial Elektrostatik

Jumlah garis kontur yang ditampilkan akan beragam terhadap Starting Value dan Increment yang digunakan; tampilan Anda mungkin agak berbeda dari Gambar 113.

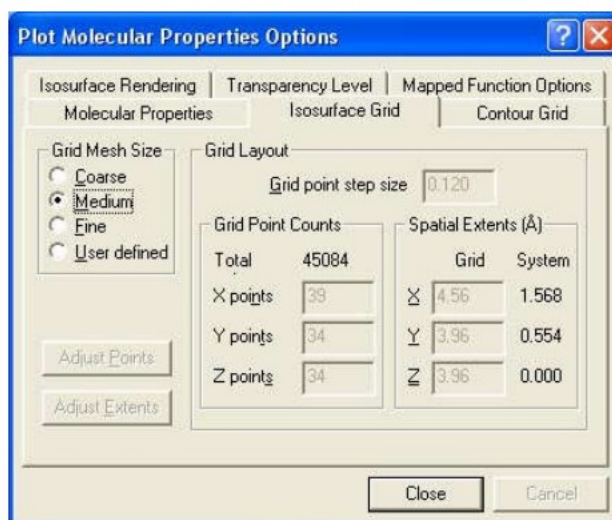
Untuk mengubahnya menjadi kontur *isosurface* tiga dimensi, buka kembali kotak dialog Plot Molecular Properties Options, lalu pilihlah gambaran 3D Isosurface sebagai pengganti 2D Contours. Kemudian klik-kiri 'tab' Isosurface Rendering; pada lembar sifat Isosurface Rendering, masukkan peubah-peubah seperti pada Gambar 114.



Gambar 114 Item Sifat Molekuler

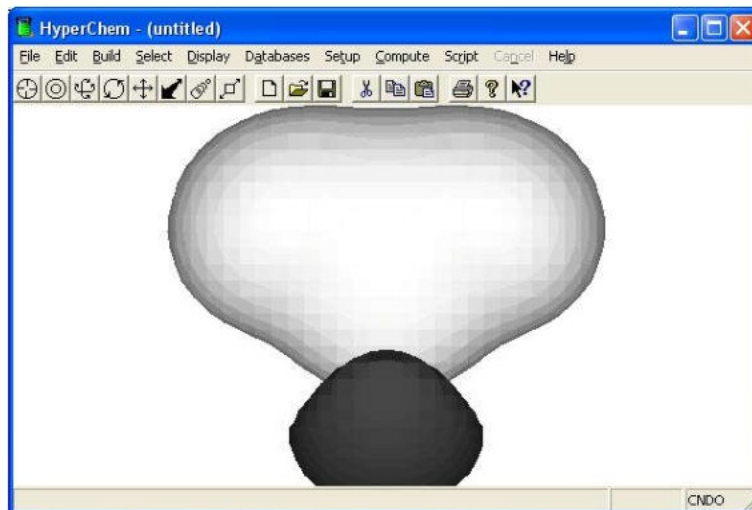
1. Nilai 0.1 untuk Electrostatic potential contour value berarti permukaan menunjukkan posisi dalam ruang tiga dimensi yang memiliki potensial elektrostatik sebesar $0,1e/a_0$.
2. Dengan memilih 'Shaded surface' sebagai Rendering, digambarkan permukaan yang berbayangan dan padat, serta dibagi menjadi segmen-segmen kecil untuk pewarnaan sehingga memberi tampilan tiga dimensi yang cukup baik pada kecepatan sedang.

Setelah itu, klik-kiri 'tab' Isosurface Grid untuk membuka lembar sifat Isosurface Grid (Gambar 115).



Gambar 115 Item Sifat Molekuler

Lembar ini memungkinkan Anda memilih apakah permukaan sebaiknya digambarkan dengan sedikit titik (untuk gambar kasar yang digambarkan dengan cepat) atau banyak titik (untuk gambar halus yang memerlukan waktu lebih lama untuk menggambarinya). Pilihlah grid dengan ukuran mesh Medium, lalu klik-kiri Close untuk memulai perhitungan. Setelah beberapa saat, diperoleh *isosurface* potensial elektrostatik seperti pada Gambar 116.



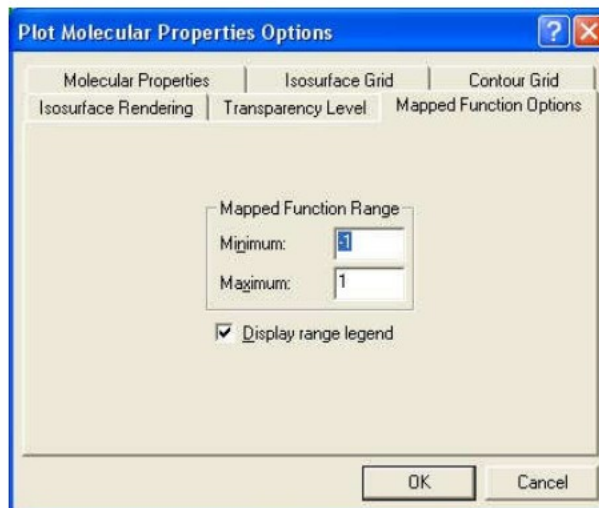
Gambar 116 Bentuk *isosurface* potensial elektrostatik

Untuk mengubahnya menjadi kontur *isosurface* terpetakan tiga dimensi, buka kembali kotak dialog Plot Molecular Properties Options, lalu pilihlah 3D Mapped Isosurface sebagai pengganti 3D Isosurface. Dengan gambaran ini, akan ditampilkan permukaan tiga dimensi yang digambarkan dengan suatu nilai yang ditentukan oleh Total Charge Density (lihat subbab berikut), tetapi diwarnai menurut nilai potensial elektrostatik.

Selanjutnya, bukalah kembali lembar sifat Isosurface Rendering:

1. Pada kotak teks Electrostatic potential contour value isikan 0.1, maka permukaan menunjukkan posisi dalam ruang tiga dimensi yang memiliki rapat muatan total sebesar $0,1e/a_0^3$.
2. Pilihlah 'Gouraud shaded surface' sebagai Rendering untuk menggambarkan permukaan berbayangan dan halus. Permukaan yang tak tembus-cahaya ini memberikan penampilan tiga dimensi yang optimal, tetapi perlu waktu lama untuk menghitung dan menampilkannya.

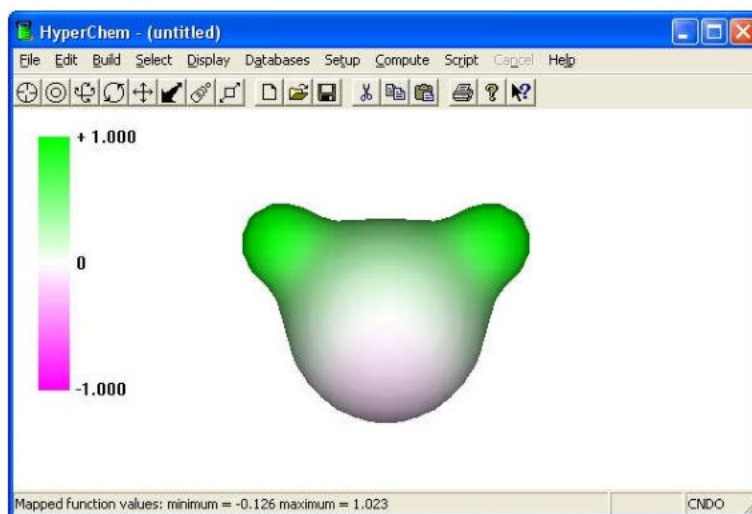
Sesudah itu, klik-kiri 'tab' Mapped Function Options; pada lembar sifat Mapped Function Options, masukkan peubah-peubah seperti pada Gambar 117.



Gambar 117 Mapped Function Options

1. Dengan nilai minimum sebesar -1.0 dan nilai maksimum sebesar 1.0 , permukaan akan diwarnai berdasarkan potensial elektrostatik, mulai dari satu warna untuk nilai $1,0e/a_0$ sampai satu warna lainnya untuk nilai $-1,0e/a_0$.
2. Pengaktifan pilihan Display range legend berarti akan digambarkan suatu legenda yang menunjukkan bagaimana warna-warna permukaan menunjukkan nilai-nilai yang berbeda.

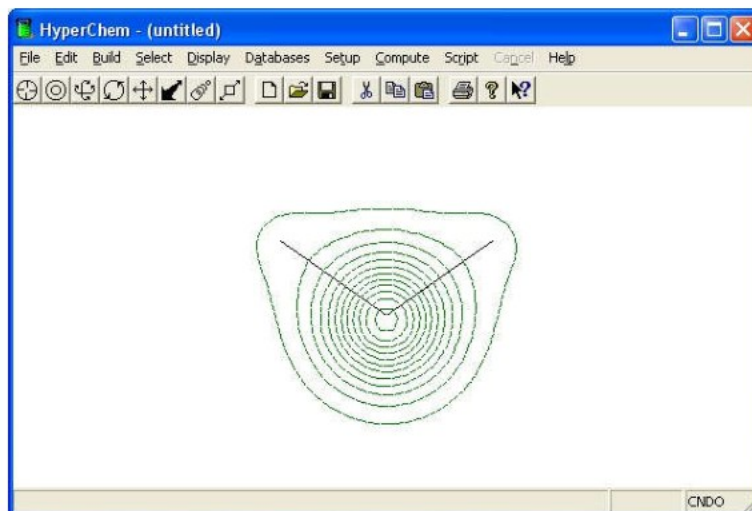
Klik-kiri OK, dan setelah beberapa saat, diperoleh *isosurface*-terpetakan potensial elektro-statik seperti pada Gambar 118.



Gambar 118 Bentuk *isosurface*-terpetakan potensial elektro-statik

Membuat Plot Rapatan Muatan Total dan Rapatan Spin Total

Anda juga dapat menampilkan peta kontur dari rapatan muatan (elektron) total. Karena CNDO dan metode-metode semi-empiris lainnya yang tersedia pada HyperChem tidak mencakup elektron-elektron kulit-sebelah-dalam (misalnya elektron $1s$ dari oksigen dalam air), rapatan muatan yang ditampilkan hanya rapatan muatan valensi. Untuk membuat kontur dua dimensi, pada kotak dialog Plot Molecular Properties, pilihlah Total Charge Density sebagai jenis plot, dengan gambaran 2D Contours, lalu klik-kiri OK. Setelah beberapa saat, plot rapatan muatan total muncul seperti pada Gambar 119.



Gambar 119 Peta kontur dari rapatan muatan (elektron) total

Rapatan muatan total juga dapat digambarkan sebagai 3D Isosurface, tetapi tidak sebagai 3D Mapped Isosurface.

Rapatan spin total dapat diplot dengan cara yang sama seperti rapatan muatan total. Akan tetapi, dalam kasus molekul air (dan semua sistem lain yang semua elektronnya berpasangan), nilai rapatan spin total 0 di mana-mana, dan tidak ada yang dapat diplot. Rapatan spin dapat dihitung dan ditampilkan untuk sistem-sistem kimiawi dengan elektron-elektron yang tidak berpasangan.

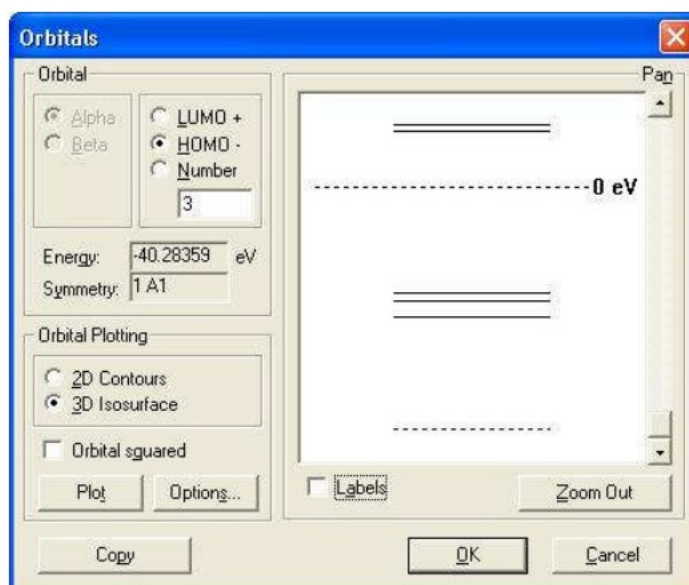
Membuat Plot Orbital-orbital Molekular Individual

HyperChem juga memungkinkan Anda membuat plot orbital molekular individual apapun – baik orbital itu sendiri, yang menunjukkan peluang menemukan elektron, maupun nilai kuadratnya, yang menunjukkan rapat atau distribusi peluang menemukan elektron – untuk sebuah elektron dalam orbital itu. Orbital ditentukan relatif terhadap orbital molekular tertinggi yang ditempati (HOMO) dan orbital molekular terendah yang tidak ditempati (LUMO).

Dalam latihan ini, Anda membuat plot orbital molekular *dalam urutan meningkatnya energi*. Untuk air, CNDO menggunakan kelompok dasar dari 6 orbital atomik ($2s$, $2p$ pada oksigen dan $1s$ pada kedua hidrogen), dan menghitung 6 orbital molekular. Orbital $1b_1$ menjadi HOMO, dan tiga orbital ($3a_1$, $1b_2$, dan $2a_1$) berturut-turut berenergi lebih rendah daripadanya. Orbital $4a_1$ menjadi LUMO, dan di atasnya terdapat orbital $2b_2$. Jadi, ada empat orbital molekular yang ditempati, sedangkan dua lainnya tidak ditempati. Hilangnya kulit sebelah-dalam dari elektron-elektron $1s$ oksigen menerangkan hilangnya orbital $1a_1$.

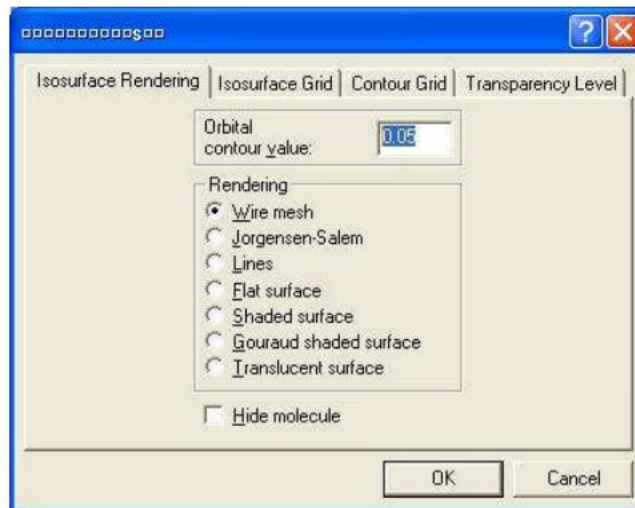
Pertama-tama, Anda diminta membuat plot orbital $2a_1$, yaitu orbital berenergi terendah yang dihitung untuk molekul air, dengan prosedur berikut.

1. Klik-kanan kursor *Selection tool* pada daerah kosong untuk membersihkan ruang kerja.
2. Bukalah kotak dialog Orbitals (Gambar 120) dengan cara klik-kiri Compute-Orbitals.



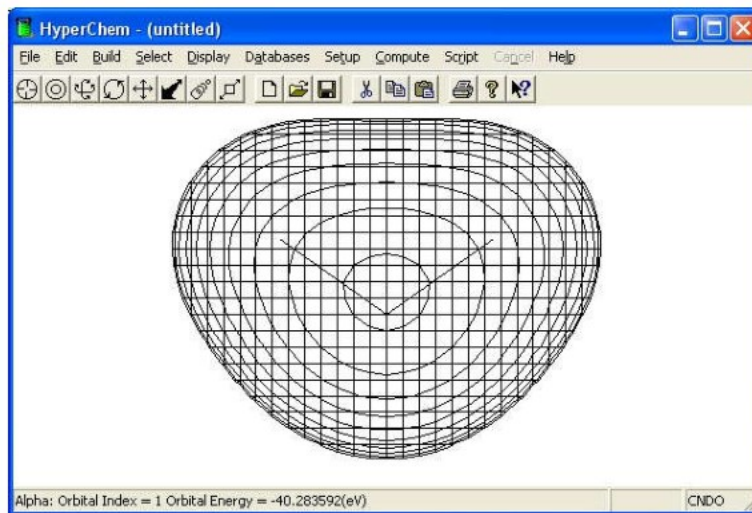
Gambar 120 Orbital

3. Orbital $2a_1$ berenergi tiga tingkat lebih rendah daripada HOMO (HOMO-3), maka pilihlah HOMO-, lalu ketik 3 pada kotak teks Number. Anda juga dapat memilih orbital $2a_1$ dengan mengklik-kiri tingkat energi orbital tersebut pada diagram tingkat energi.
4. Pilihlah 3D Isosurface dan nonaktifkan Orbital squared sehingga diperoleh plot *isosurface* tiga dimensi dari orbital terpilih. Jika memilih 2D Contours, diperoleh plot kontur dua dimensi, sedangkan jika Orbital squared aktif, diperoleh plot kuadrat dari orbital terpilih.
5. Klik-kiri Options untuk membuka kotak dialog Plot Orbital Options (Gambar 121), lalu klik-kiri 'tab' Isosurface Rendering. Pilihlah Wire mesh sebagai Rendering, dengan Orbital contour value: 0.05.



Gambar 121 Isosurface Rendering

6. Klik-kiri OK, lalu Close, maka HyperChem menampilkan orbital ikatan $2a_1$ yang simetrik dari air sebagai permukaan transparan dari garis-garis yang bersilangan (Gambar 122).

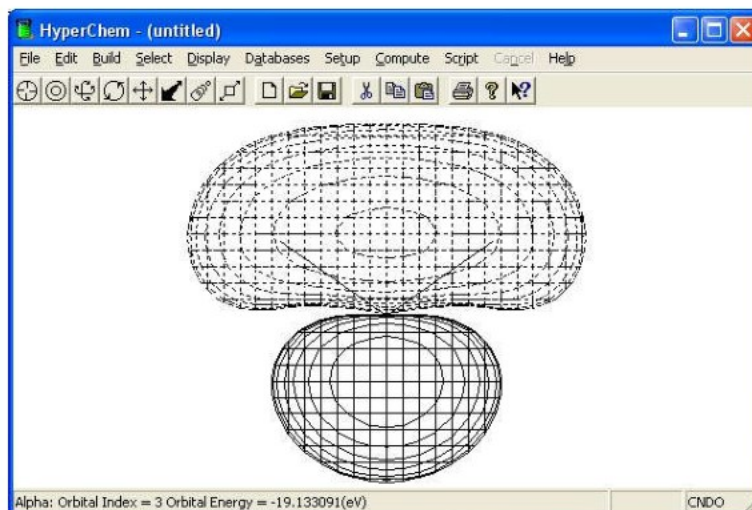


Gambar 122 Orbital Ikatan

(Sebagai cara alternatif untuk langkah 5–6, Anda klik-kiri OK untuk menutup kotak dialog Orbitals, lalu klik-kiri Display-Isosurface atau tekan F4 untuk membuka kotak dialog Plot Molecular Properties. Pada lembar sifat Isosurface Rendering, pilihlah Wire Mesh sebagai Rendering, dengan Orbital contour value: 0.05, lalu klik-kiri OK.)

Latihan 11:

Buatlah orbital ikatan $3a_1$ (orbital HOMO-1) dari molekul air menggunakan Jorgensen-Salem sebagai Rendering, dengan Orbital contour value: 0.05. Hasil yang akan Anda peroleh ditunjukkan pada Gambar 123.

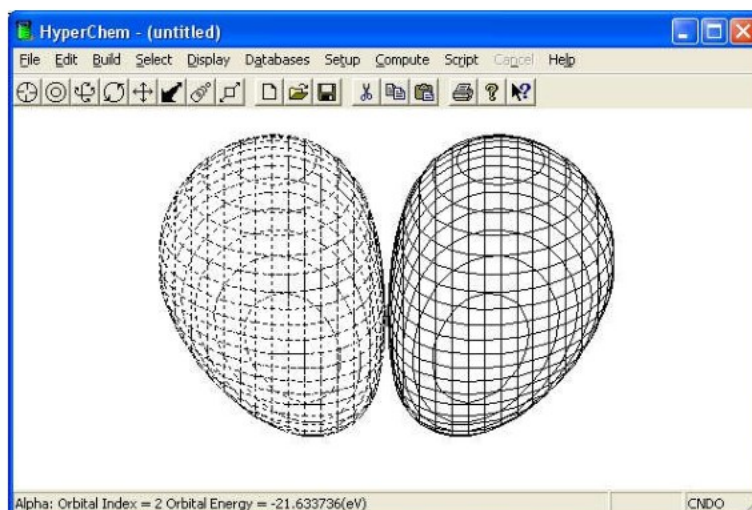


Gambar 123 Orbital contour value: 0.05

Model Jorgensen-Salem juga menggambarkan permukaan transparan dari garis-garis yang bersilangan seperti pada model Wire mesh, tetapi bagian yang dekat dengan pengamat dapat menutupi bagian lain yang terletak lebih jauh. Untuk menunjukkan hal ini, putarlah struktur yang Anda buat di Latihan 11 sehingga salah satu cuping menutupi cuping lainnya. Jika warna ruang kerja diatur ke putih dan warna ikatan diatur ke hitam, (yang berguna untuk cetakan hitam-putih,) orbital akan digambarkan dengan garis-garis utuh untuk cuping positif, dan garis-garis putus-putus untuk cuping negatif (lihat Gambar 123).

Latihan 12:

Buatlah orbital ikatan $1b_2$ (orbital HOMO-2) dari molekul air menggunakan Lines sebagai Rendering, dengan Orbital contour value: 0.05. Hasil yang akan Anda peroleh ditunjukkan pada Gambar 124.

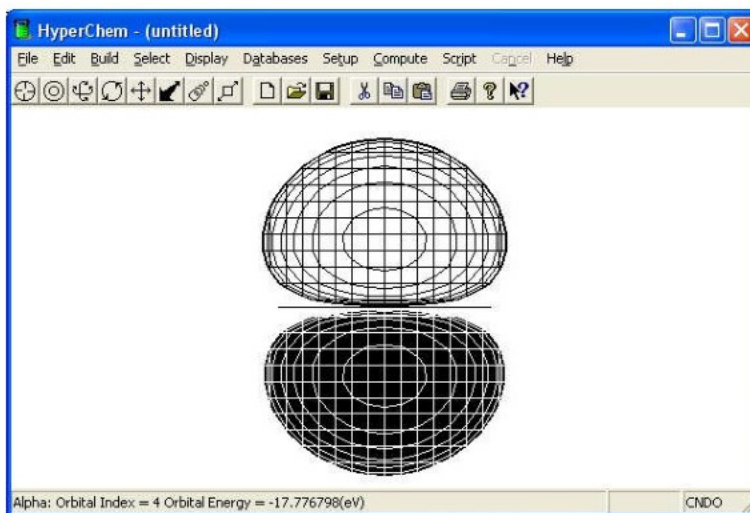


Gambar 124

Model Lines serupa dengan model Jorgensen-Salem, kecuali dalam hal tidak tampak-nya struktur molekular. Dengan memutar struktur yang Anda buat di Latihan 12 mengelilingi sumbu-Y, juga akan ditemukan bahwa salah satu cuping orbital dapat menutupi lainnya.

Latihan 13:

1. Buatlah orbital ikatan $1b_1$ (orbital HOMO-0) dari molekul air menggunakan Flat Surface sebagai Rendering, dengan Orbital contour value: 0.05, sehingga dihasilkan permukaan padat tidak berbayangan. Perhatikan bahwa orbital itu memiliki sebuah simpul pada bidang-XY.
2. Untuk menampilkannya secara utuh, putarlah molekul air 90° mengelilingi sumbu-X sehingga berada pada bidang-XZ (molekul tampak sebagai sebuah garis). Caranya, klik-kiri Edit-Rotate, lalu pilihlah Rotate About: X Axis dengan Angle: 90° , Apply To: Viewer, dan klik-kiri OK. Hasil yang akan Anda peroleh ditunjukkan pada Gambar 125.

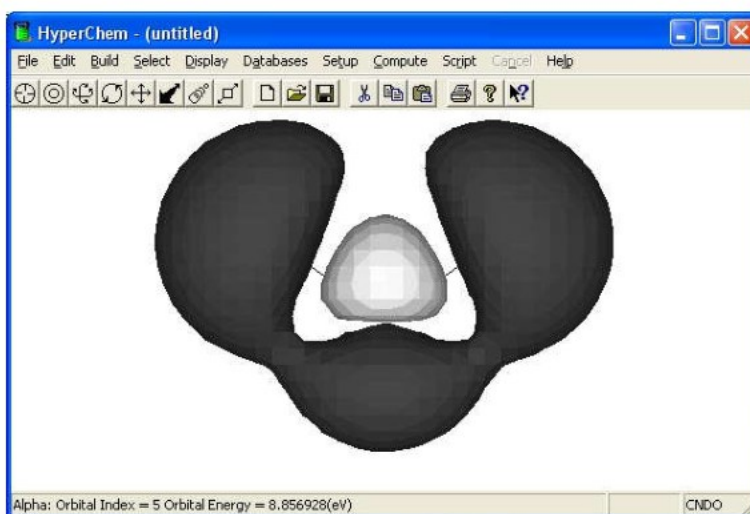


Gambar 125

(Saat memutar molekul air, Anda dapat menyembunyikan *isosurface* terlebih dahulu dengan menonaktifkan *item* Show Isosurface pada menu Display, atau menekan F3. Untuk menampilkannya kembali, tekan F3 sekali lagi.)

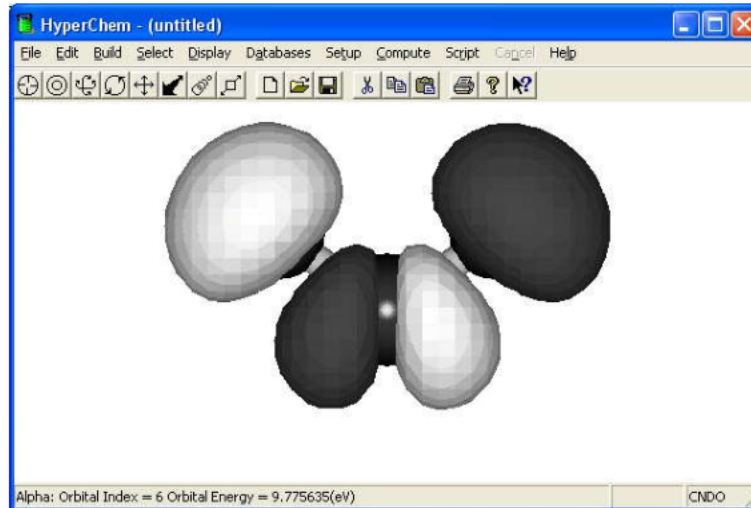
Latihan 14:

1. Kembalikan orientasi molekul seperti semula dengan mengubah Angle pada kotak dialog Rotate menjadi -90° .
2. Buatlah orbital ikatan $4a_1$ (orbital LUMO+0) dari molekul air menggunakan Shaded surface sebagai Rendering, dengan Orbital contour value: 0.05. Hasil yang akan Anda peroleh ditunjukkan pada Gambar 126.



Gambar 126

3. Buatlah orbital ikatan $2b_2$ (orbital LUMO+1) dari molekul air menggunakan Translucent surface sebagai Rendering, dengan Orbital contour value: 0.05, lalu ubahlah model molekul ke Balls and Cylinders.
4. Ubahlah warna cuping positif menjadi merah dan cuping negatif menjadi biru dengan cara mengklik-kiri File-Preferences, lalu memilih warna-warna yang diinginkan pada lembar sifat Isosurface Colors. Hasil yang akan Anda peroleh ditunjukkan pada Gambar 127.



Gambar 127

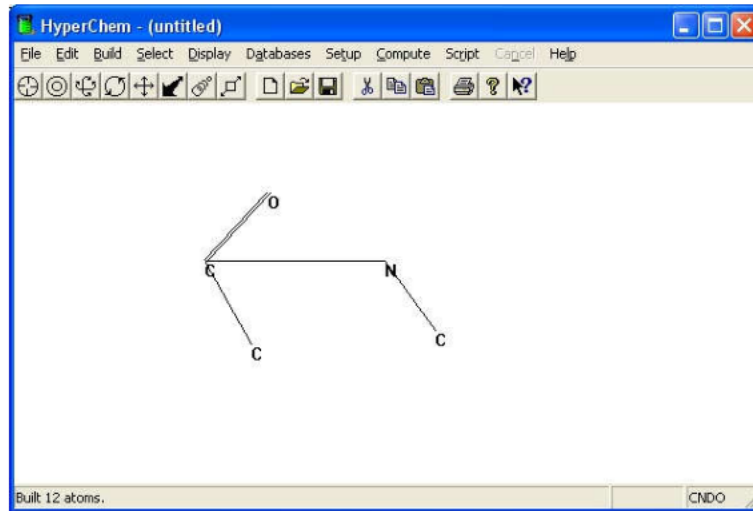
Uji Mandiri:

Siklopropana ialah molekul organik yang terikan. Buatlah struktur tiga dimensinya diawali dengan menggambar segitiga atom karbon. Panjang ikatan eksperimental untuk siklopropana adalah $1,510 \text{ \AA}$ (ikatan C-C) dan $1,089 \text{ \AA}$ (ikatan C-H). Lakukan optimalisasi RHF dari struktur yang dibangun oleh model menggunakan kriteria konvergensi patokan, dan bandingkan hasil-hasilnya dengan percobaan.

BAB 7 INTERAKSI AIR DENGAN *N*-METILASETAMIDA

Latihan 15:

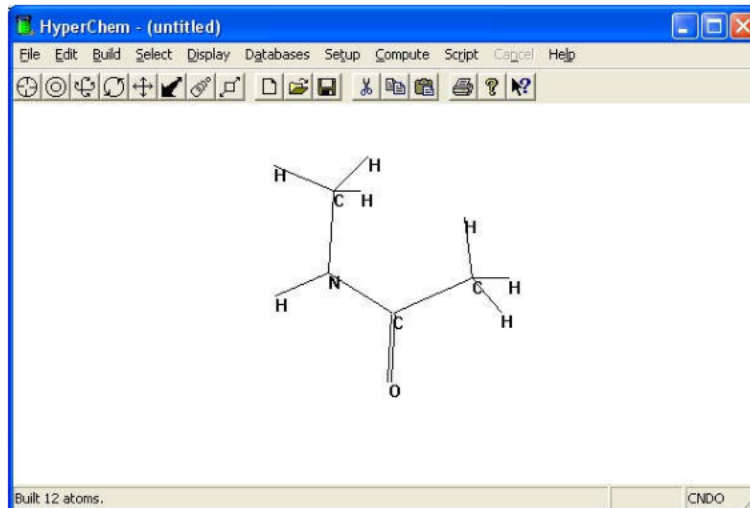
1. Buatlah sketsa dua dimensi dari tulang punggung *N*-metilasetamida (NMA) berikut ini dengan urutan penggambaran O-C-N-C atau C-N-C-O.



- Ubahlah menjadi sketsa tiga dimensi, lalu simpan dalam arsip cNMA.hin pada direktori Latihan.
2. Ulangi pekerjaan itu dengan urutan penggambaran C_α-C-N-C atau C-N-C-C_α, lalu simpanlah dalam arsip tNMA.hin dalam direktori Latihan.
 3. Perbedaan apakah yang Anda temukan antara kedua sketsa tiga dimensi yang Anda peroleh?

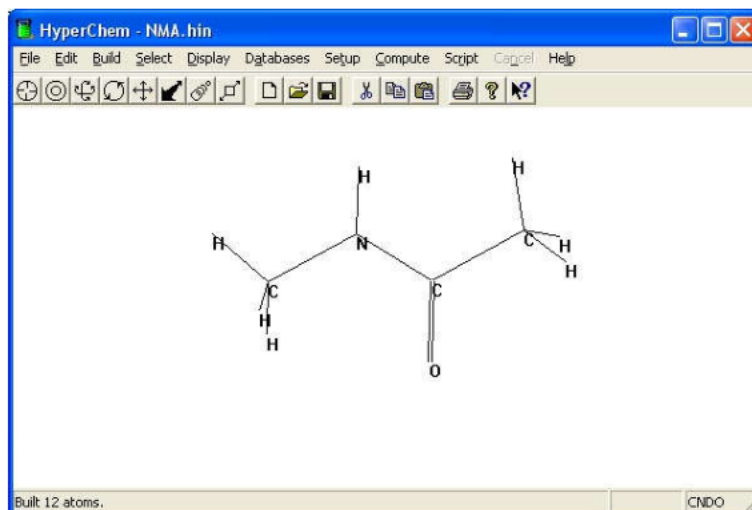
Mengubah *cis*- Menjadi *trans*-NMA

Jika Anda menggambar tulang punggung NMA dengan urutan O-C-N-C atau C-N-C-O, atom-atom visinal (O dan C) akan *trans*, atau dengan kata lain terbentuk *cis*-NMA (Gambar 128).



Gambar 128

Sementara itu, jika penggambaran dilakukan dengan urutan C_α-C-N-C atau C-N-C-C_α, akan terbentuk *trans*-NMA dengan kedua atom visinal saling *cis* (Gambar 129).

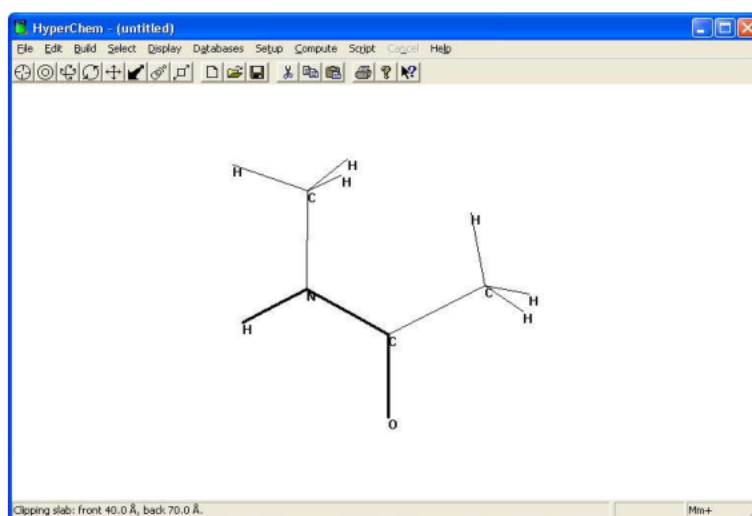


Gambar 129

Cobalah Anda putar kedua struktur tiga dimensi yang Anda buat di Latihan 15 untuk menentukan bahwa struktur yang bersangkutan *cis* atau *trans*.

Anda dapat mengubah bentuk *cis*-NMA pada arsip cNMA.hin menjadi *trans*-NMA dengan menggunakan prosedur berikut:

1. Klik-kiri Select-Atoms, lalu seret-kiri kursor *Selection tool* dari atom oksigen ke atom hidrogen yang terikat pada nitrogen, seperti jika Anda hendak mengukur sudut torsi empat-atom O-C-N-H (Gambar 130).



Gambar 130

2. Klik-kiri Build-Constrain Bond Torsion, atur *constraint* ke Trans, dan klik-kiri OK.
3. Batalkan pilihan atas sudut tadi, lalu klik-kiri dua kali *Selection tool*, maka Model Builder akan membentuk *trans*-NMA.

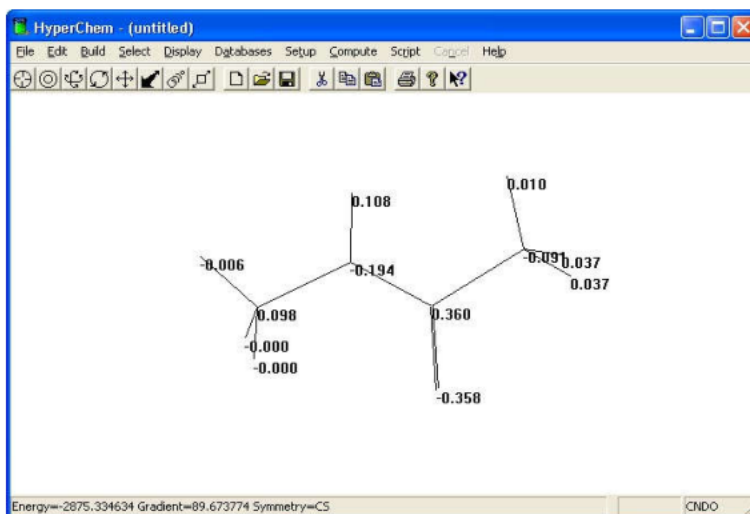
Latihan 16:

Untuk molekul *trans*-NMA yang sedang Anda buat:

1. Pilihlah medan gaya AMBER, lalu isikan peubah-peubah berikut:
 - (1) Dielectric permittivity (Epsilon): Distance dependent (Scale factor: 1.0),
 - (2) Cutoffs: None,
 - (3) 1-4 Scale Factors: Electostatic: 0.5; van der Waals: 0.5.

Jika muncul kotak pesan peringatan "Recalculate atom types ...", klik-kiri OK. Kemudian pada kotak dialog Select Amber Parameter Set, pilihlah amber3.

- Optimumkan struktur dengan peubah-peubah patokan, tetapi isikan 0.001 sebagai gradien RMS. Tuliskan hasil-hasil yang ditampilkan oleh HyperChem pada baris status.
Jawaban: Energy: 0.9023; Gradient: 0.0006.
- Hitunglah muatan atomik dengan metode CNDO menggunakan peubah-peubah patokan. Akan diperoleh hasil sebagai berikut.

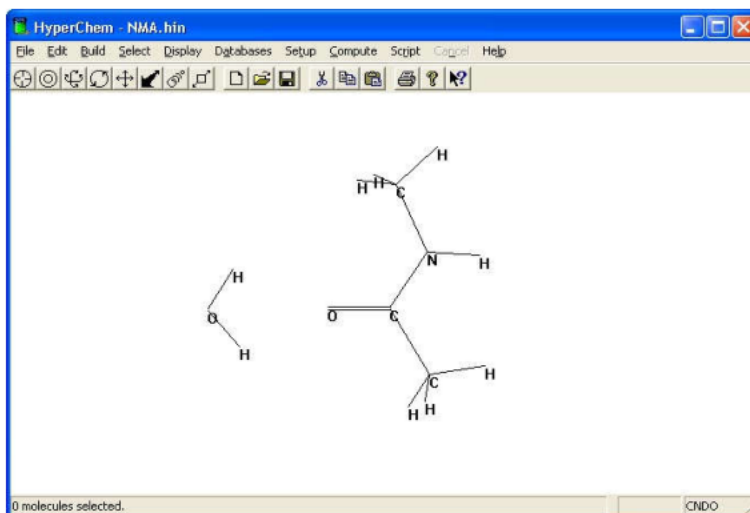


Nilai-nilai muatan, energi, dan gradien yang Anda peroleh dapat sangat sedikit berbeda.

- Ubahlah label atom menjadi lambang unsur, lalu gabungkan dengan molekul air dari arsip h2o.hin.

Menggerakkan Molekul Air

Agar ikatan hidrogen antara atom oksigen dari gugus karbonil dan atom hidrogen dari molekul air mungkin terbentuk, Anda harus menggerakkan molekul air supaya posisinya terhadap *trans*-NMA menjadi seperti pada Gambar 131.



Gambar 131

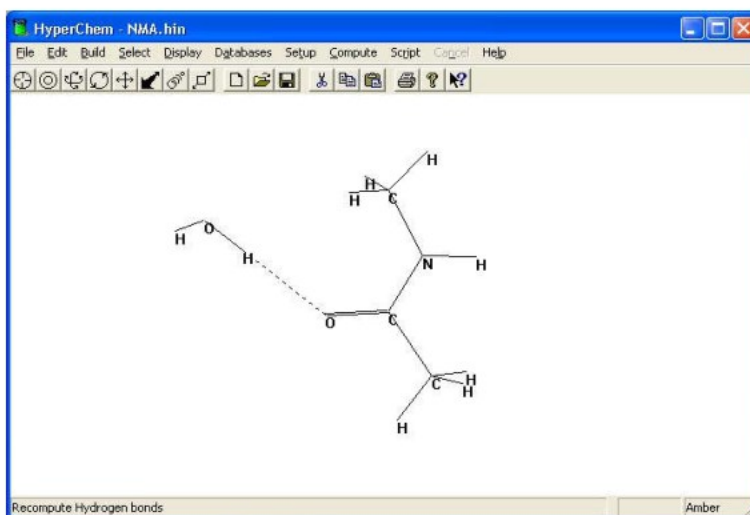
Caranya, klik-kiri Select-Molecules, lalu klik-kiri kursor *Selection tool* pada bagian manapun dari molekul air untuk memilihnya. Setelah itu, klik-kiri *XY-* atau *Z-Translation tool* atau *-Rotation tool*, dan seret-kanan molekul itu ke posisi yang dikehendaki.

Latihan 17:

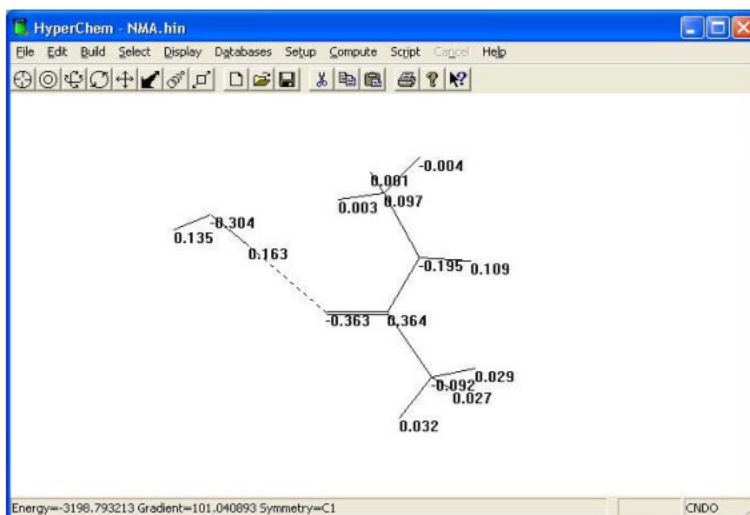
1. Dalam keadaan molekul air terpilih, pilihlah medan gaya AMBER dan gunakan peubah-peubah patokan. Jika muncul kotak pesan peringatan "Recalculate atom types ...", klik-kiri OK.
2. Lakukan optimalisasi mekanika molekular juga dengan peubah-peubah patokan, tetapi isikan 0.01 sebagai gradien RMS.

Perhatikan bahwa jika suatu molekul (air) dipilih sebelum melakukan optimalisasi, molekul lainnya (*trans*-NMA) tetap diam ketika molekul itu bergerak ke posisi optimum. Optimalisasi seperti ini umumnya lebih cepat daripada jika melibatkan semua derajat kebebasan yang ada.

3. Batalkan pilihan atas molekul air, lalu lakukan optimalisasi yang sama pada kedua molekul.
4. Tampilkan ikatan hidrogen antara atom O-karbonil dan atom H-air seperti pada gambar berikut.



5. Hitunglah fungsi gelombang sistem tersebut dengan metode CNDO, sekali lagi dengan peubah-peubah patokan. Akan diperoleh hasil sebagai berikut.



Bandingkan hasil yang diperoleh dengan perhitungan serupa pada air (Bab VIII) dan pada *trans*-NMA (Latihan 16). Terlihat bahwa terjadi penataan ulang muatan sehubungan dengan pembentukan ikatan hidrogen. Dengan demikian, perhitungan mekanika kuantum membantu mencirikan solvasi NMA.

BAB 8 KEADAAN ELEKTRONIK TEREKSITASI-TERENDAH ETILENA

Latihan 19:

1. Dengan terlebih dahulu mematikan Allow Ions dan Explicit Hydrogens, buatlah struktur tiga dimensi dari etilena dengan sumbu utama sejajar sumbu-X.
2. Optimumkan geometri etilena tersebut secara *ab initio* dengan *basis set* STO-3G.

Pada kotak dialog Ab Initio Options, gunakan peubah-peubah berikut: (1) Total charge: 0; (2) Spin multiplicity: 1; (3) Spin pairing: RHF; (4) Convergence limit: 0.0001; (5) Iteration limit: 50; serta (6) Accelerate convergence: Yes.

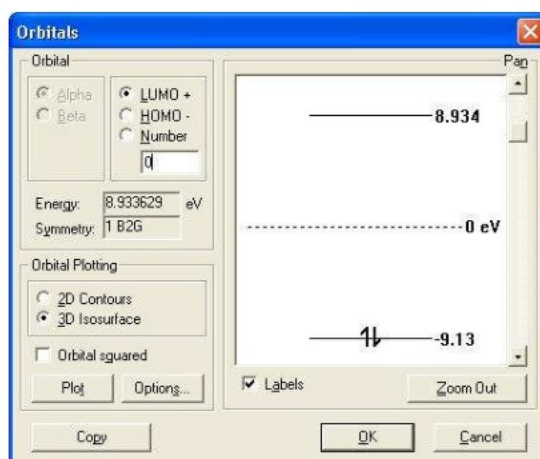
Pada kotak dialog Geometry Optimization, gunakan metode optimalisasi Polak-Ribiere dengan gradien RMS terminasi 0.01.

Bagaimanakah geometri optimum untuk etilena, dan berapa energi korelasi terhitung untuk struktur optimum tersebut?

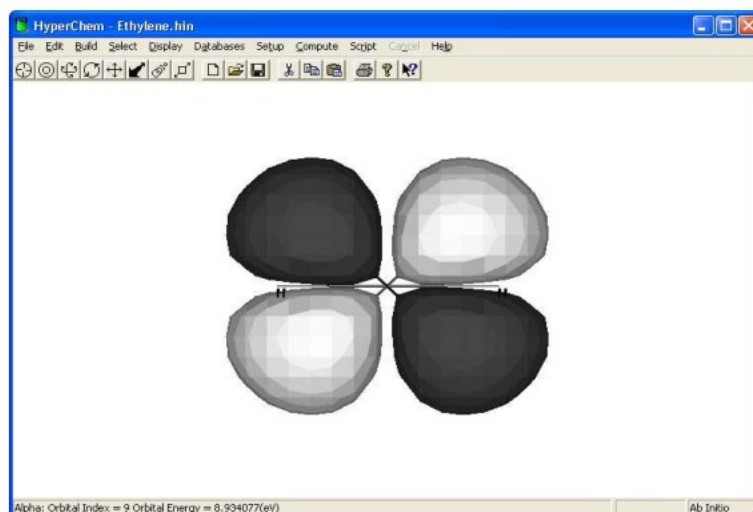
Jawaban: Panjang ikatan C-C 1,31 Å, panjang ikatan C-H 1,08 Å, serta sudut ikatan H-C-H 115,7°; energi korelasi terhitung $-74,97$ kkal mol⁻¹ (energi SCF: $-48364,64$ kkal mol⁻¹ dan energi MP2: $-48439,61$ kkal mol⁻¹).

Simpanlah struktur optimum tersebut dalam arsip etilena.hin pada direktori Latihan.

3. Keadaan dasar etilena memiliki sebuah orbital π (HOMO) dan π^* (LUMO). Zoom kedua orbital itu dengan menyeret *mouse* (tanyakan asisten) sehingga diperoleh tampilan berikut.

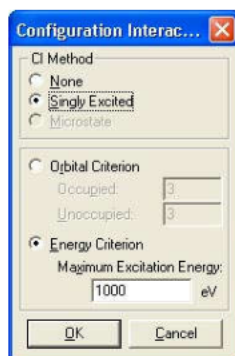


Setelah itu, buatlah plot Shaded surface dari LUMO seperti pada gambar berikut.



Interaksi Konfigurasi dan Spektrum Elektronik dari Etilena

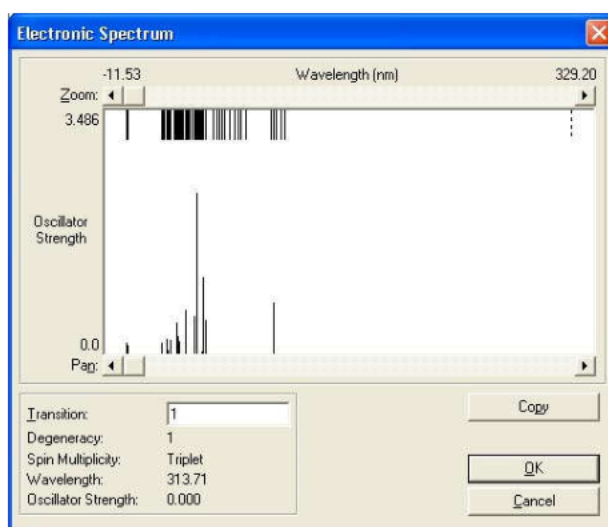
Pada kotak dialog Ab Initio Options, tekan tombol Configuration Interaction (CI) untuk membuka kotak dialog Configuration Interaction (Gambar 134).



Gambar 134

1. Terdapat tiga pilihan metode CI, yaitu None (tanpa CI), Singly Excited (hanya konfigurasi tereksitasi satu demi satu yang terlibat dalam perhitungan CI), serta Microstate (selain keadaan tereksitasi satu demi satu, keadaan tereksitasi berganda juga dilibatkan).
2. Pilihan Orbital Criterion menyusun kisaran orbital dari dan ke mana elektron tereksitasi, untuk membangun satu set konfigurasi yang berinteraksi. Kisaran orbital (mulai dari HOMO) yang ditempati, dan menjadi asal mula elektron yang tereksitasi dicantumkan pada kotak teks Occupied, sedangkan kisaran orbital (mulai dari LUMO) yang tidak ditempati, dan menjadi tujuan eksitasi elektron dicantumkan pada kotak teks Unoccupied.
3. Pilihan Energy Criterion hanya aktif jika Anda memilih metode Singly Excited. Pilihan ini menyusun energi *cutoff* untuk membangun satu set konfigurasi yang berinteraksi. Perbedaan energi terbesar (dalam eV) antara orbital yang ditempati dan yang tidak ditempati untuk dapat dimasukkan dalam perhitungan CI, dituliskan pada kotak teks Maximum Excitation Energy. Semakin besar nilainya, semakin banyak konfigurasi yang dimasukkan dalam perhitungan. Anda pilih Singly Excited sebagai CI Method, serta Energy Criterion dengan Maximum Excitation Energy sebesar 1000, lalu klik-kiri OK tiga kali.

Klik-kiri Compute-Single Point untuk memulai perhitungan CI beserta perhitungan titik tunggal. Setelah perhitungan selesai, *item* Electronic Spectrum pada menu Compute menjadi aktif. Pilihlah *item* itu untuk menampilkan spektrum UV etilena (Gambar 135).



Gambar 135

Keadaan elektronik tereksitasi terendah etilena berkaitan dengan pemindahan satu elektron dari orbital π (HOMO) ke orbital π^* (LUMO). Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ ini menimbulkan dua macam keadaan tereksitasi, yaitu keadaan singlet, dengan elektron-elektron pada orbital π dan π^* tetap dalam spin berlawanan, dan keadaan triplet, dengan elektron-elektron pada orbital π dan π^* memiliki spin sejajar.

1. Puncak terkuat terletak pada 52,7 nm dan tidak berhubungan dengan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$.
2. Transisi berenergi terendah (panjang gelombang terbesar) terjadi jauh di kanan pada 313,7 nm, dan merupakan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet. Ini merupakan transisi terlarang (intensitas nol), sama seperti semua transisi singlet-ke-triplet (sampai aproksimasi pertama).
3. Transisi berenergi terendah yang dimungkinkan pada 106,4 nm merupakan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet

Geometri dan Energi Etilena Triplet

Karena keadaan tereksitasi terendah dari etilena memiliki keadaan spin yang berbeda (triplet) daripada keadaan dasar (singlet), dengan HyperChem, fungsi gelombang SCF teroptimisasi untuknya mudah dihitung secara langsung. Apabila keadaan tereksitasi maupun keadaan dasar memiliki simetri spin yang sama, perhitungannya lebih rumit. Berkenaan dengan itu, HyperChem saat ini belum mampu menghitung secara langsung keadaan singlet tereksitasi untuk etilena.

Latihan 20:

1. Bukalah arsip etilena.hin, lalu pilihlah sudut torsi dalam etilena planar; klik-kiri Edit-Set Bond Torsion untuk mengubah sudut torsi menjadi 30°.
2. Optimumkan geometri etilena secara *ab initio* dengan *basis set* STO-3G dan peubah-peubah seperti pada Latihan 19, kecuali Spin multiplicity: 3 (triplet) dan Spin pairing (UHF). Pilihan ini menghasilkan perhitungan keadaan triplet suatu elektron yang tidak berpasangan, dan bukan keadaan dasar singlet elektron-berpasangan RHF normal.

Bandingkan geometri optimum yang diperoleh dengan hasil optimalisasi pada Latihan 19.

Jawaban: Keadaan triplet tereksitasi terendah untuk etilena terbelit 90% dari keadaan dasar

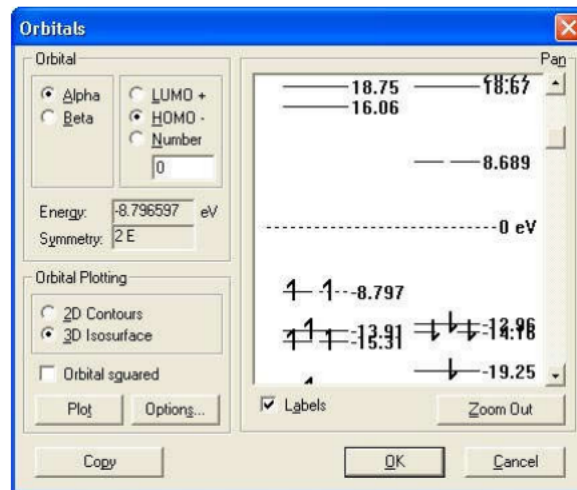
singletnya. Ikatan rangkap C-C sangat memanjang, menjadi 1,49 Å dari nilai keadaan dasarnya (1,31 Å). Hal ini pada pokoknya menunjukkan telah terputus-nya ikatan rangkap, dan apa yang tersisa menyerupai ikatan tunggal. Panjang ikatan C-H tetap pada 1,08 Å, dan sudut H-C-H sedikit bertambah besar menjadi 117,8° dari 115,7°.

3. Apakah energi korelasi terhitung untuk struktur optimum tersebut lebih tinggi atau lebih rendah daripada yang Anda peroleh pada Latihan 19?

Jawaban: Energi SCF dari keadaan triplet tereksitasi terendah hasil optimalisasi ialah -48328,65 kkal mol⁻¹, lebih tinggi 35,99 kkal mol⁻¹ (794,4 nm) daripada keadaan dasar singlet teroptimisasi. Selisih ini merupakan energi eksitasi adiabatik, yaitu energi eksitasi yang diukur dari minimum energi untuk setiap keadaan. Energi korelasi MP2 dalam keadaan triplet tereksitasi (-45,02 kkal mol⁻¹) jauh lebih rendah daripada dalam keadaan dasar (-74,97 kkal mol⁻¹), maka dengan efek korelasi, energi eksitasi adiabatik ialah 65,94 kkal mol⁻¹ (433,7 nm).

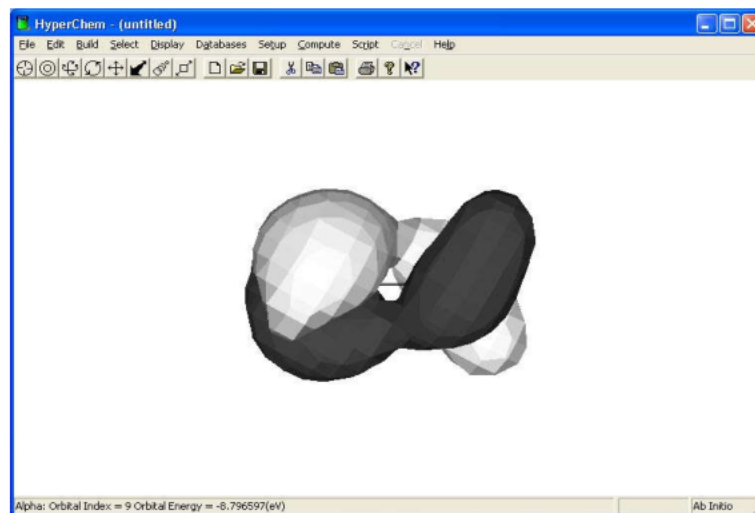
Nilai-nilai ini dapat dibandingkan dengan energi eksitasi vertikal sebesar 91,14 kkal mol⁻¹ (313,7 nm), yang dihitung dengan CI untuk transisi ini. Energi eksitasi vertikal merupakan energi eksitasi jika geometri keadaan tereksitasi sama dengan keadaan dasar, maka tentu saja seharusnya lebih besar daripada energi eksitasi adiabatik yang terkait, sebagaimana yang diperoleh.

5. Klik-kiri Compute-Orbitals, lalu *zoom* orbital-orbital α untuk melihat diagram berikut (Gambar 136).



Gambar 136

Perhatikan bahwa kedua orbital yang ditempati (π dan π^*) menjadi terdegenerasi. Klik-kiri orbital-orbital ini untuk memilih mereka dan kemudian membuat plot mereka untuk menelusuri keberadaannya.



Gambar 137

Uji Mandiri:

Ulangi perhitungan etilena dalam bab ini untuk transisi $n \rightarrow \pi^*$ dari formaldehida.

BAB 9

VALIDASI, ANALISIS, DAN PELAPORAN HASIL PERHITUNGAN HYPERCHEM

Pentingnya Validasi dalam Kimia Komputasi

Perhitungan kimia komputasi tidak cukup hanya menghasilkan struktur molekul, energi, muatan atomik, panjang ikatan, sudut ikatan, orbital molekuler, atau spektrum elektronik. Hasil perhitungan harus diperiksa kembali agar dapat dipastikan bahwa data yang diperoleh benar secara kimia, konsisten secara komputasi, dan layak digunakan sebagai dasar interpretasi ilmiah.

Validasi dalam kimia komputasi berarti proses memeriksa apakah struktur, metode, parameter, dan keluaran perhitungan telah sesuai dengan tujuan kajian. Validasi tidak selalu berarti bahwa hasil komputasi harus sama persis dengan data eksperimen, tetapi hasil tersebut harus masuk akal, dapat dijelaskan, dan memiliki hubungan yang jelas dengan teori kimia.

Dalam penggunaan HyperChem, validasi terutama diperlukan karena banyak keputusan perhitungan bergantung pada pilihan pengguna, misalnya pemilihan medan gaya, metode semiempiris, metode *ab initio*, basis set, muatan total, multiplisitas spin, kriteria konvergensi, dan keadaan geometri awal. Kesalahan kecil pada salah satu parameter tersebut dapat menghasilkan perbedaan data yang cukup besar.

Pemeriksaan Struktur Awal

Sebelum menjalankan perhitungan, struktur awal molekul harus diperiksa dengan cermat. Struktur awal yang tidak wajar dapat menyebabkan proses optimalisasi menjadi lambat, gagal konvergen, atau menghasilkan minimum lokal yang tidak sesuai dengan keadaan molekul yang diharapkan.

Pemeriksaan struktur awal meliputi beberapa aspek berikut.

Pertama, jumlah atom harus sesuai dengan rumus molekul. Misalnya, jika molekul yang dihitung adalah etilena, jumlah atom karbon harus dua dan jumlah atom hidrogen harus empat. Jika hidrogen belum ditambahkan secara benar, maka hasil geometri dan energi tidak dapat digunakan.

Kedua, orde ikatan harus benar. Ikatan tunggal, rangkap dua, rangkap tiga, aromatik, dan ikatan terkonjugasi harus disesuaikan dengan struktur kimia senyawa. Kesalahan orde ikatan akan mengubah distribusi elektron dan geometri molekul.

Ketiga, muatan formal harus diperhatikan. Molekul netral, kation, dan anion tidak boleh diperlakukan sama. Pada metode kuantum, muatan total sistem harus ditentukan dengan benar sebelum perhitungan dilakukan.

Keempat, multiplisitas spin harus sesuai. Molekul kulit tertutup umumnya dihitung sebagai singlet, sedangkan radikal atau keadaan triplet harus diberi multiplisitas yang sesuai. Kesalahan dalam menentukan spin dapat menyebabkan hasil energi dan orbital tidak merepresentasikan keadaan elektronik yang sebenarnya.

Kelima, geometri tiga dimensi harus masuk akal. Atom-atom tidak boleh saling bertumpukan terlalu dekat. Panjang ikatan dan sudut ikatan awal sebaiknya mendekati nilai yang lazim dalam kimia organik, anorganik, atau biokimia.

Pemeriksaan Konvergensi

Konvergensi adalah tanda bahwa proses perhitungan telah menuju keadaan yang stabil menurut kriteria numerik tertentu. Dalam optimalisasi geometri, struktur dianggap mendekati keadaan optimum apabila gradien energi sudah kecil. Dalam perhitungan SCF, fungsi gelombang dianggap konvergen apabila perubahan energi antarsiklus iterasi sudah berada di bawah batas yang ditentukan.

Apabila perhitungan tidak konvergen, hasilnya tidak boleh langsung digunakan. Beberapa tanda masalah konvergensi antara lain energi naik turun secara tidak teratur, jumlah iterasi mencapai batas maksimum, gradien masih besar, atau struktur akhir tampak tidak wajar.

Beberapa langkah yang dapat dilakukan apabila konvergensi bermasalah adalah sebagai berikut.

1. Memperbaiki struktur awal dengan membangun ulang molekul.
2. Melakukan minimisasi energi awal menggunakan mekanika molekular sebelum perhitungan kuantum.
3. Menggunakan kriteria konvergensi yang lebih sesuai.
4. Meningkatkan batas iterasi.
5. Menggunakan metode yang lebih sederhana terlebih dahulu, misalnya semiempiris sebelum *ab initio*.
6. Memeriksa kembali muatan total dan multiplisitas spin.
7. Menghindari posisi atom yang terlalu berdekatan.

Analisis Energi

Energi total yang dihasilkan oleh HyperChem harus dianalisis secara hati-hati. Nilai energi mutlak sering kali tidak bermakna jika berdiri sendiri. Energi menjadi lebih bermakna apabila digunakan untuk membandingkan beberapa struktur, konformasi, keadaan elektronik, atau kompleks molekular yang dihitung dengan metode dan parameter yang sama.

Sebagai contoh, dalam analisis konformasi sikloheksana, energi bentuk kursi, perahu, dan biduk-belit dapat dibandingkan untuk menentukan konformasi paling stabil. Struktur dengan energi terendah dianggap sebagai kandidat minimum global, sedangkan struktur lain dapat dianggap sebagai minimum lokal atau keadaan yang kurang stabil.

Dalam membandingkan energi, syarat pentingnya adalah semua struktur harus dihitung dengan metode yang sama. Energi hasil perhitungan AMBER tidak boleh dibandingkan langsung dengan energi hasil perhitungan CNDO atau ab initio untuk menarik kesimpulan kuantitatif. Perbandingan yang sah harus menggunakan metode, basis set, parameter medan gaya, dan kriteria konvergensi yang sama.

Energi relatif dapat ditulis sebagai:

$$\Delta E = E_{\text{struktur tertentu}} - E_{\text{struktur acuan}}$$

Struktur acuan biasanya dipilih sebagai struktur dengan energi terendah. Dengan cara ini, energi relatif lebih mudah dipahami daripada energi total.

Analisis Geometri

Hasil optimalisasi geometri perlu dianalisis melalui panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut torsi. Ketiga parameter ini memberikan gambaran tentang bentuk molekul, kestabilan konformasi, dan pengaruh interaksi antargugus.

Panjang ikatan dapat digunakan untuk menilai kekuatan dan karakter ikatan. Ikatan rangkap umumnya lebih pendek daripada ikatan tunggal. Ikatan yang mengalami konjugasi biasanya memiliki panjang di antara ikatan tunggal dan rangkap. Ikatan hidrogen dapat dianalisis melalui jarak donor–akseptor dan arah ikatan.

Sudut ikatan berguna untuk menilai geometri lokal atom pusat. Atom karbon sp^3 umumnya memiliki sudut mendekati tetrahedral, sedangkan karbon sp^2 memiliki sudut mendekati trigonal planar. Penyimpangan sudut dari nilai ideal dapat menunjukkan adanya tegangan cincin, efek sterik, atau interaksi elektronik tertentu.

Sudut torsi digunakan untuk menganalisis konformasi. Pada molekul fleksibel, perbedaan sudut torsi dapat menghasilkan perbedaan energi yang signifikan. Oleh karena itu, analisis torsi sangat penting untuk molekul organik rantai terbuka, sikloalkana, peptida, dan sistem biomolekul sederhana.

Analisis Muatan Atomik

Muatan atomik hasil perhitungan semiempiris atau ab initio dapat digunakan untuk memperkirakan distribusi elektron dalam molekul. Atom dengan muatan parsial negatif cenderung lebih kaya elektron, sedangkan atom dengan muatan parsial positif cenderung lebih miskin elektron.

Namun, muatan atomik harus dipahami sebagai model, bukan sebagai besaran eksperimen langsung. Nilainya dapat berubah bergantung pada metode yang digunakan. Oleh karena itu, muatan atomik lebih tepat dipakai untuk membandingkan kecenderungan relatif, misalnya perubahan muatan sebelum dan sesudah terbentuknya ikatan hidrogen.

Dalam sistem air dengan n-metilasetamida, misalnya, perubahan muatan pada atom O karbonil dan H air dapat digunakan untuk menjelaskan adanya interaksi antarmolekul. Jika terjadi penataan ulang muatan setelah molekul air didekatkan pada gugus karbonil, hal itu dapat menjadi indikasi bahwa interaksi elektrostatik dan ikatan hidrogen berperan dalam kestabilan kompleks.

Analisis Orbital Molekuler

Orbital molekuler memberikan informasi tentang distribusi elektron, sifat ikatan, reaktivitas, dan transisi elektronik. Dua orbital yang sering dianalisis adalah HOMO dan LUMO.

HOMO adalah orbital molekul terisi tertinggi. Orbital ini berkaitan dengan kemampuan molekul mendonorkan elektron. LUMO adalah orbital molekul kosong terendah. Orbital ini berkaitan dengan kemampuan molekul menerima elektron.

Selisih energi HOMO–LUMO sering digunakan sebagai indikator kasar kestabilan elektronik dan kecenderungan reaktivitas. Molekul dengan celah HOMO–LUMO besar cenderung lebih stabil secara elektronik, sedangkan molekul dengan celah kecil cenderung lebih mudah mengalami eksitasi atau reaksi transfer elektron.

Dalam visualisasi orbital, bentuk cuping, tanda fase orbital, bidang simpul, dan lokasi orbital harus diperhatikan. Orbital yang terlokalisasi pada gugus tertentu menunjukkan bahwa gugus tersebut memiliki peran penting dalam sifat elektronik molekul.

Analisis Spektrum Elektronik

Perhitungan spektrum elektronik digunakan untuk memahami transisi elektron dari orbital terisi ke orbital kosong. Dalam molekul organik, transisi yang sering dijumpai adalah $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, dan $n \rightarrow \sigma^*$.

Panjang gelombang transisi menunjukkan energi yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron. Semakin panjang panjang gelombang, semakin kecil energi transisinya. Sebaliknya, semakin pendek panjang gelombang, semakin besar energi transisinya.

Dalam menganalisis spektrum elektronik, puncak dengan intensitas tinggi menunjukkan transisi yang lebih mungkin terjadi, sedangkan puncak dengan intensitas sangat kecil atau nol menunjukkan transisi yang terlarang atau sangat lemah. Transisi singlet ke triplet umumnya lemah karena melibatkan perubahan spin.

Format Pelaporan Hasil Perhitungan

Setiap hasil perhitungan kimia komputasi sebaiknya dilaporkan dengan format yang rapi dan lengkap. Laporan yang baik tidak hanya memuat angka, tetapi juga menjelaskan makna kimia dari angka tersebut.

Format laporan minimal dapat disusun sebagai berikut.

1. Identitas Perhitungan

Tuliskan nama molekul, rumus molekul, tujuan perhitungan, dan nama file struktur.

2. Struktur Awal

Jelaskan asal struktur awal, apakah digambar manual, diambil dari file HIN, dimodifikasi dari struktur lain, atau dibuat melalui Model Builder.

3. Metode Perhitungan

Tuliskan metode yang digunakan, misalnya MM+, AMBER, CNDO, PM3, RHF/STO-3G, atau metode lain yang tersedia.

4. Parameter Perhitungan

Cantumkan muatan total, multiplisitas spin, kriteria konvergensi, batas iterasi, basis set, medan gaya, dan parameter penting lain.

5. Hasil Utama

Laporkan energi akhir, gradien akhir, panjang ikatan penting, sudut ikatan penting, sudut torsi penting, muatan atomik penting, serta informasi orbital jika dihitung.

6. Analisis Kimia

Jelaskan arti hasil yang diperoleh. Hubungkan data dengan teori struktur molekul, kestabilan, konformasi, ikatan hidrogen, distribusi elektron, atau transisi elektronik.

7. Kesimpulan

Tuliskan kesimpulan singkat yang langsung menjawab tujuan perhitungan.

Contoh Tabel Pelaporan

Tabel berikut dapat digunakan sebagai format baku pelaporan hasil optimalisasi geometri.

Parameter	Nilai	Keterangan
Nama molekul	...	Diisi sesuai molekul
Metode	...	Misalnya AMBER/CNDO/RHF
Basis set	...	Jika menggunakan ab initio
Muatan total	...	0, +1, -1, dan seterusnya
Multiplisitas spin	...	Singlet, doublet, triplet
Energi akhir	...	Sesuai satuan keluaran
Gradien akhir	...	Penanda konvergensi geometri
Panjang ikatan utama	...	Misalnya C=O, O-H, C-C
Sudut ikatan utama	...	Misalnya H-O-H, H-C-H
Sudut torsi utama	...	Untuk analisis konformasi
Catatan hasil	...	Interpretasi singkat

Latihan 21

Bukalah kembali file hasil optimalisasi sikloheksana bentuk kursi, perahu, dan biduk-belit. Susunlah tabel perbandingan yang memuat energi, gradien, dan selisih energi relatif terhadap bentuk kursi. Tentukan konformasi yang paling stabil dan jelaskan alasan kimianya.

Latihan 22

Bukalah kembali file molekul air yang telah digunakan pada perhitungan orbital molekuler. Catat energi HOMO dan LUMO, kemudian jelaskan makna bentuk orbital HOMO dan LUMO tersebut terhadap sifat elektronik molekul air.

Latihan 23

Gunakan kembali sistem air dengan n-metilasetamida. Bandingkan muatan atomik sebelum dan sesudah terbentuknya ikatan hidrogen. Jelaskan atom mana yang mengalami perubahan muatan paling penting dan hubungkan dengan interaksi antarmolekul.

Latihan 24

Susun laporan singkat satu sampai dua halaman dari salah satu perhitungan yang telah dilakukan dalam Bab 5, Bab 6, Bab 7, atau Bab 8. Laporan harus memuat tujuan, metode, parameter, hasil, analisis, dan kesimpulan.

Uji Mandiri

1. Mengapa energi total tidak selalu bermakna jika tidak dibandingkan dengan struktur lain?
2. Mengapa struktur awal harus diperiksa sebelum proses optimalisasi?
3. Apa perbedaan minimum lokal dan minimum global?
4. Mengapa hasil perhitungan harus menyertakan metode dan parameter yang digunakan?
5. Bagaimana cara menjelaskan perubahan muatan atomik akibat pembentukan ikatan hidrogen?
6. Mengapa celah energi HOMO–LUMO dapat digunakan sebagai indikator kasar reaktivitas?
7. Mengapa hasil perhitungan yang tidak konvergen tidak boleh langsung digunakan sebagai dasar kesimpulan?
8. Susunlah format laporan singkat untuk perhitungan orbital molekuler formaldehida.

BAB 10 PENUTUP

Buku ini telah membimbing pembaca mengenal dan menggunakan HyperChem sebagai perangkat lunak pemodelan molekul dan kimia komputasi. Pembahasan dimulai dari pengenalan ruang kerja, menu, ikon, model tampilan molekul, teknik menggambar struktur, penyuntingan atom dan ikatan, manipulasi posisi molekul, pengukuran parameter struktural, minimisasi energi, perhitungan orbital molekuler, interaksi antarmolekul, hingga kajian keadaan elektronik tereksitasi.

Melalui rangkaian bab tersebut, pembaca diharapkan memahami bahwa kimia komputasi bukan hanya kegiatan menggambar molekul pada layar komputer. Kimia komputasi adalah pendekatan ilmiah untuk menghubungkan struktur molekul, energi, distribusi elektron, dan sifat kimia melalui model matematis dan metode numerik.

HyperChem memberikan sarana praktis untuk mempelajari konsep-konsep tersebut secara visual. Molekul dapat dibangun dari sketsa dua dimensi, diubah menjadi struktur tiga dimensi, dioptimalkan energinya, diukur parameter geometrinya, dan dianalisis sifat elektroniknya. Dengan demikian, HyperChem dapat menjadi jembatan antara teori kimia yang abstrak dan representasi molekul yang lebih mudah diamati.

Dari pembahasan minimisasi energi, dapat disimpulkan bahwa kestabilan molekul berkaitan erat dengan bentuk geometri dan energi relatif. Struktur dengan energi lebih rendah cenderung lebih stabil daripada struktur dengan energi lebih tinggi, selama dibandingkan menggunakan metode dan parameter yang sama. Analisis konformasi seperti pada sikloheksana menunjukkan bahwa bentuk molekul tidak bersifat sembarang, tetapi mengikuti permukaan energi potensial tertentu.

Dari pembahasan orbital molekuler, dapat disimpulkan bahwa sifat kimia molekul sangat dipengaruhi oleh distribusi elektron. HOMO, LUMO, orbital ikatan, orbital antiikatan, dan bidang simpul memberikan informasi penting tentang ikatan kimia, reaktivitas, serta kemungkinan transisi elektronik. Visualisasi orbital membantu pembaca memahami bahwa elektron dalam molekul tidak sekadar berada di antara dua atom, tetapi tersebar dalam orbital molekuler yang memiliki bentuk dan simetri tertentu.

Dari pembahasan interaksi air dengan n-metilasetamida, dapat disimpulkan bahwa kimia komputasi dapat digunakan untuk mempelajari interaksi antarmolekul. Ikatan hidrogen, perubahan muatan atomik, dan penataan ulang geometri dapat dianalisis melalui gabungan pendekatan mekanika molekular dan mekanika kuantum. Kajian seperti ini penting karena banyak fenomena kimia dan biokimia ditentukan oleh interaksi lemah antarmolekul.

Dari pembahasan keadaan elektronik tereksitasi etilena, dapat disimpulkan bahwa kimia komputasi juga mampu menjelaskan hubungan antara struktur elektronik dan spektrum molekul. Transisi elektron dari orbital terisi ke orbital kosong dapat dikaitkan dengan panjang gelombang, energi eksitasi, intensitas transisi, dan perubahan geometri pada keadaan tereksitasi.

Walaupun demikian, hasil kimia komputasi harus selalu dipahami sebagai hasil model. Setiap metode memiliki batasan. Mekanika molekular cepat dan berguna untuk sistem besar, tetapi tidak

secara eksplisit menghitung elektron. Metode semiempiris lebih sederhana dan cepat dibandingkan metode ab initio, tetapi bergantung pada parameterisasi. Metode ab initio lebih mendasar secara teori, tetapi memerlukan sumber daya komputasi lebih besar. Oleh karena itu, pemilihan metode harus selalu disesuaikan dengan tujuan perhitungan.

Kesimpulan umum dari buku ini adalah bahwa HyperChem dapat digunakan sebagai media pembelajaran kimia komputasi yang efektif, terutama untuk memperkenalkan hubungan antara struktur, energi, geometri, orbital, dan sifat molekul. Dengan latihan yang berurutan, pembaca dapat membangun keterampilan dasar pemodelan molekul, menjalankan perhitungan, menyimpan hasil, membaca data, dan menyusun interpretasi kimia.

Sebagai tindak lanjut, pembaca disarankan untuk tidak berhenti pada tahap menjalankan menu dan memperoleh angka. Setiap angka harus ditafsirkan. Setiap struktur harus diperiksa. Setiap energi harus dibandingkan secara benar. Setiap orbital harus dikaitkan dengan konsep ikatan dan reaktivitas. Dengan cara demikian, penggunaan HyperChem tidak hanya menjadi keterampilan teknis, tetapi juga menjadi sarana berpikir ilmiah dalam kimia.

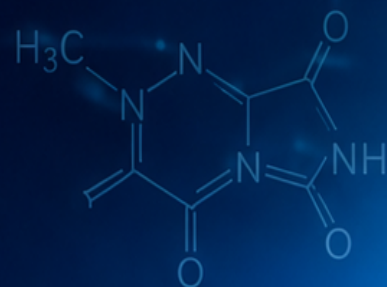
Akhirnya, buku ini diharapkan dapat menjadi dasar bagi pembaca untuk mempelajari perangkat lunak kimia komputasi yang lebih lanjut, baik yang berbasis mekanika molekular, semiempiris, ab initio, maupun teori fungsional kerapatan. Pemahaman yang diperoleh dari HyperChem akan tetap berguna karena prinsip dasarnya sama: membangun model molekul, memilih metode yang tepat, menjalankan perhitungan, memvalidasi hasil, dan menafsirkan data secara kimia.

Dengan demikian, pembelajaran kimia komputasi melalui HyperChem menjadi langkah awal untuk memahami molekul tidak hanya sebagai rumus dan gambar dua dimensi, tetapi sebagai sistem tiga dimensi yang memiliki energi, elektron, gerak, interaksi, dan sifat kimia yang dapat dianalisis secara ilmiah.

KIMIA

KOMPUTASI -

PANDUAN HYPERCHEM

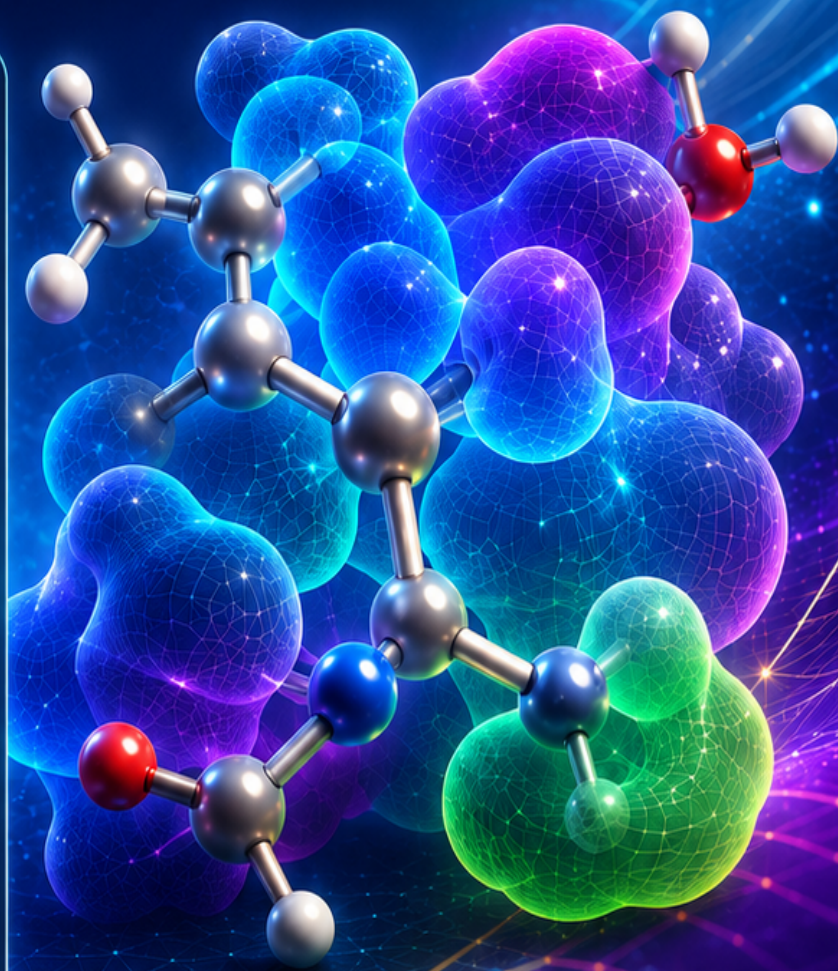


$$E = E_{elec} + E_{nuc}$$

$$\nabla^2 \psi = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi$$

SINOPSIS

Buku ini menyajikan panduan praktis penggunaan software HyperChem untuk pembelajaran dan aplikasi kimia komputasi. Materi disusun secara bertahap, mulai dari pengenalan HyperChem, teknik menggambar dan menyunting molekul, menggeser, memutar, serta menyesuaikan tampilan struktur, hingga mengukur sifat-sifat struktural molekul. Buku ini juga membahas peminimuman energi sistem, perhitungan orbital molekuler, studi interaksi air dengan n-metilasetamida, keadaan elektronik tereksitasi-terendah etilena, serta validasi, analisis, dan pelaporan hasil hitungan. Dengan pendekatan teori dan aplikasi, buku ini diharapkan menjadi pegangan yang membantu mahasiswa dan pembelajar memahami dasar-dasar kimia komputasi melalui pemanfaatan HyperChem secara sistematis.



KASMUI