

Bab 15

Struktur Elektronik Molekuler

Berdasarkan Teks Asli
(Diterjemahkan dan Diformat oleh Gemini)

30 Oktober 2025

Daftar Isi

1	Metode Ab Initio, Fungsional Kerapatan, Semiempiris, dan Mekanika Molekuler	3
2	Term Elektronik Molekul Poliatomik	4
3	Perlakuan SCF MO pada Molekul Poliatomik	6
3.1	Fungsi Gelombang SCF MO untuk Keadaan Kelopak Terbuka	7
4	Fungsi Basis	7
4.1	STO dan GTF	7
4.2	Terminologi Set Basis	8
5	Perlakuan SCF MO pada H₂O	9
5.1	Sifat MO H ₂ O	10
6	Analisis Populasi dan Orde Ikatan	11
6.1	Orde Ikatan	12
7	Potensial Elektrostatis Molekuler, Permukaan Molekuler, dan Muatan Atomik	12
7.1	Muatan Atomik	13
8	Orbital Molekuler (MO) Terlokalisasi	14
9	Perlakuan SCF MO pada Metana, Etana, dan Etilena	15
9.1	Metana (CH ₄)	15
9.2	Etana (C ₂ H ₆)	15

9.3 Etilena (C_2H_4)	16
10 Geometri Molekuler	17
10.1 Permukaan Energi Potensial (PES) dan Optimasi Geometri	17
11 Pencarian Konformasi	17
12 Frekuensi Vibrasi Molekuler	18
13 Sifat-sifat Termodinamika	19
14 Program Kimia Kuantum Ab Initio	19
15 Melakukan Perhitungan Ab Initio	20
15.1 Input	20
15.2 Output	21
15.3 Visualisasi	21
16 Mempercepat Perhitungan Hartree-Fock	22
17 Efek Pelarut	22

1 Metode Ab Initio, Fungsional Kerapatan, Semiempiris, dan Mekanika Molekuler

Fungsi gelombang elektronik (ψ_{el}) dari molekul poliatomik bergantung pada beberapa parameter: jarak ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral rotasi mengelilingi ikatan tunggal (sudut-sudut ini mendefinisikan konformasi molekuler).

Perlakuan teoretis penuh dari molekul poliatomik melibatkan perhitungan fungsi gelombang elektronik untuk rentang setiap parameter ini. Jarak ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral kesetimbangan kemudian ditemukan sebagai nilai-nilai yang meminimalkan energi elektronik termasuk tolakan inti (U).

Empat pendekatan utama untuk menghitung sifat-sifat molekuler adalah:

- Metode ab initio
- Metode semiempiris
- Metode fungsional kerapatan (density-functional method)
- Metode mekanika molekuler (molecular-mechanics)

Metode kuantum-mekanik molekuler semiempiris menggunakan Hamiltonian yang lebih sederhana daripada Hamiltonian molekuler yang benar dan menggunakan parameter yang nilainya disesuaikan agar sesuai dengan data eksperimental atau hasil perhitungan ab initio. Contohnya adalah perlakuan MO Hückel untuk hidrokarbon terkonjugasi, yang menggunakan Hamiltonian satu-elektron dan mengambil integral ikatan sebagai parameter yang dapat disesuaikan alih-alih kuantitas yang dihitung secara teoretis.

Sebaliknya, perhitungan **ab initio** (atau *first principles*) menggunakan Hamiltonian yang benar dan tidak menggunakan data eksperimental selain nilai-nilai konstanta fisika fundamental. Perhitungan Hartree-Fock SCF mencari produk antisimetris Φ dari fungsi satu-elektron yang meminimalkan $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$, di mana $\hat{H}$ adalah Hamiltonian yang sebenarnya, dan dengan demikian merupakan perhitungan ab initio. (Ab initio adalah bahasa Latin untuk "dari awal" dan menunjukkan perhitungan berdasarkan prinsip-prinsip fundamental.) Istilah ab initio tidak boleh diartikan sebagai "100% benar." Perhitungan SCF MO ab initio menggunakan aproksimasi mengambil Φ sebagai produk antisimetris dari spin-orbital satu-elektron dan menggunakan set basis yang terbatas (dan karenanya tidak lengkap).

Metode fungsional kerapatan (dibahas di Bab 16) tidak mencoba menghitung fungsi gelombang molekuler tetapi menghitung kerapatan probabilitas elektron molekuler ρ dan menghitung energi elektronik molekuler dari ρ .

Metode mekanika molekuler (dibahas di Bab 17) bukanlah metode kuantum-mekanik dan tidak menggunakan operator Hamiltonian molekuler atau fungsi gelombang.

Sebaliknya, ia memandang molekul sebagai kumpulan atom yang disatukan oleh ikatan dan mengekspresikan energi molekuler dalam hal konstanta gaya untuk pembengkokan, peregangan, dan torsi ikatan, serta parameter lainnya.

Bab ini membahas prinsip-prinsip umum perhitungan struktur elektronik untuk molekul poliatomik dan membahas metode perhitungan Hartree-Fock. Seperti dicatat di Bagian 11.3, metode Hartree-Fock tidak memperhitungkan korelasi elektron. Metode *ab initio* dan fungsional kerapatan yang memperhitungkan korelasi elektron dibahas di Bab 16. Bab 17 membahas metode semiempiris dan metode mekanika molekuler.

2 Term Elektronik Molekul Poliatomik

Untuk molekul poliatomik, operator $\hat{S}^2$ untuk kuadrat momentum sudut spin elektronik total ber-commutes dengan operator Hamiltonian elektronik, dan, seperti halnya molekul diatomik, term elektronik molekul poliatomik diklasifikasikan sebagai singlet, doublet, triplet, dan seterusnya, sesuai dengan nilai $2S + 1$. (Komutasi $\hat{S}^2$ dan $\hat{H}_{el}$ berlaku asalkan interaksi spin-orbit dihilangkan dari Hamiltonian. Untuk molekul yang mengandung atom berat, interaksi spin-orbit cukup besar, dan S bukanlah bilangan kuantum yang baik.)

Untuk molekul poliatomik linear, operator $\hat{L}_z$ untuk komponen momentum sudut orbital elektronik total sepanjang sumbu molekuler ber-commutes dengan Hamiltonian elektronik, dan klasifikasi term yang sama digunakan seperti untuk molekul diatomik, memberikan kemungkinan seperti $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^3\Pi$, dan seterusnya. Untuk molekul poliatomik linear dengan pusat simetri, klasifikasi g, u ditambahkan.

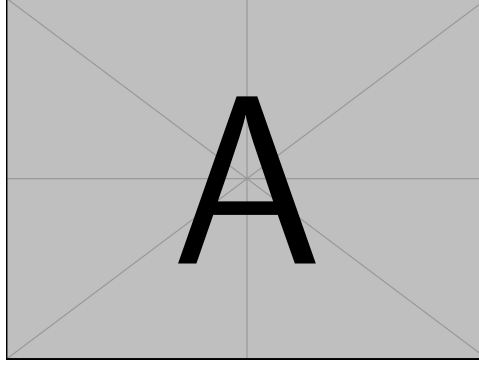
Untuk molekul poliatomik non-linear, tidak ada operator momentum sudut orbital yang ber-commutes dengan Hamiltonian elektronik, dan klasifikasi momentum sudut untuk term elektronik tidak dapat digunakan. Operator yang ber-commutes dengan Hamiltonian elektronik adalah operator simetri $\hat{O}_R$ dari molekul, dan keadaan elektronik molekul poliatomik diklasifikasikan menurut perilaku fungsi gelombang elektronik saat diterapkan operator-operator ini.

Perhatikan H_2O sebagai contoh (Gambar 1). Dalam konfigurasi kesetimbangannya, molekul air termasuk dalam grup C_{2v} dengan operasi simetri:

$$\hat{E} \quad \hat{C}_2(z) \quad \hat{\sigma}_v(xz) \quad \hat{\sigma}_v(yz) \quad (1)$$

Konvensi standar menempatkan bidang molekuler sebagai bidang yz . Kita dapat menemukan bahwa setiap operasi simetri ber-commutes dengan tiga lainnya. Oleh karena itu, fungsi gelombang elektronik dapat dipilih sebagai fungsi eigen simultan dari keempat operator simetri.

Karena $\hat{O}_E$ adalah operator identitas, kita memiliki $\hat{O}_E\psi_{el} = \psi_{el}$. Masing-masing



Gambar 1: Sumbu koordinat untuk molekul H_2O . Sumbu x tegak lurus terhadap bidang molekuler. Bidang molekuler adalah bidang yz.

operator simetri yang tersisa memenuhi $\hat{O}_R^2 = \hat{1}$, sehingga masing-masing memiliki nilai eigen +1 dan -1. Oleh karena itu, setiap fungsi gelombang elektronik H_2O adalah fungsi eigen dari $\hat{O}_E$ dengan nilai eigen +1 dan fungsi eigen dari masing-masing tiga operator simetri lainnya dengan nilai eigen +1 atau -1.

Kombinasi nilai eigen ini harus konsisten dengan tabel perkalian grup. Untuk C_{2v} , operasi $\hat{C}_2(z)\hat{\sigma}_v(xz) = \hat{\sigma}_v(yz)$ harus terpenuhi. Ini berarti bahwa (nilai eigen $\hat{O}_{C_2}$) $\times$ (nilai eigen $\hat{O}_{\sigma_v(xz)}$) = (nilai eigen $\hat{O}_{\sigma_v(yz)}$). Dari 8 kemungkinan kombinasi, hanya empat set berikut yang memenuhi aturan perkalian ini:

Tabel 1: Spesies Simetri untuk Grup C_{2v}

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Dalam tabel ini, set-set tersebut telah diberi label A_1 , A_2 , B_1 , dan B_2 . Huruf A atau B menunjukkan apakah nilai eigen simetri untuk operasi $\hat{C}_n$ atau $\hat{S}_n$ orde tertinggi ($\hat{C}_2(z)$ untuk air) adalah +1 atau -1. Subskrip 1 dan 2 membedakan set yang memiliki label huruf yang sama.

Setiap set nilai eigen simetri yang mungkin disebut **spesies simetri** (atau tipe simetri). Spesies simetri dengan semua nilai eigen +1 (A_1 untuk H_2O) disebut spesies simetri total.

Setiap term elektronik molekuler H_2O ditandai dengan memberikan spesies simetri dari fungsi gelombang elektronik term tersebut, dengan multiplisitas spin $2S + 1$ sebagai superskrip kiri. Misalnya, keadaan elektronik H_2O dengan dua elektron tidak berpasangan dan dengan fungsi gelombang elektronik tidak berubah oleh keempat operator simetri termasuk dalam term $^3A_1$.

Degenerasi orbital (degenerasi yang terkait dengan gerakan spasial/orbital elektron) juga diklasifikasikan. Untuk molekul di mana semua operator simetrinya ber-commutes satu sama lain (seperti C_{2v}), fungsi gelombang elektronik adalah fungsi eigen simultan dari semua operator simetri, dan hanya ada spesies simetri non-degenerasi A dan B.

Untuk beberapa grup titik, seperti C_{3v} (untuk NH_3), operator simetri tidak semuanya ber-commutes. Ketika ini terjadi, beberapa term elektronik mengalami degenerasi orbital. Huruf-huruf berikut digunakan untuk spesies simetri, sesuai dengan degenerasi orbital n :

n	1	2	3	4	5
Label	A, B	E	T	G	H

Secara empiris, sebagian besar molekul dalam keadaan dasar elektroniknya memiliki fungsi gelombang elektronik yang termasuk dalam spesies simetri total (non-degenerasi), dan spin elektron biasanya semua berpasangan (keadaan singlet). Misalnya, keadaan dasar elektronik H_2O adalah $^1A_1$, dan untuk benzena adalah $^1A_{1g}$.

3 Perlakuan SCF MO pada Molekul Poliatomik

Hamiltonian elektronik non-relativistik murni untuk molekul poliatomik adalah (dalam unit atom):

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

Jika tolakan antar-elektron diabaikan, fungsi gelombang orde nol adalah produk dari fungsi spasial satu-elektron (orbital molekuler, MO). Dengan memperhitungkan spin elektron dan antisimetri, fungsi gelombang orde nol adalah produk antisimetris dari spin-orbital molekuler.

Fungsi variasi terbaik yang memiliki bentuk produk antisimetris dari spin-orbital adalah fungsi Hartree-Fock SCF. (Perbaikan di luar tahap Hartree-Fock memerlukan metode untuk memperhitungkan korelasi elektron, dibahas di Bab 16.) MO biasanya diekspresikan sebagai kombinasi linear dari fungsi basis (LCAO), dengan koefisien ditemukan melalui penyelesaian persamaan Roothaan.

Sama seperti fungsi gelombang elektronik total, MO dari molekul poliatomik diklasifikasikan menurut spesies simetri dari grup titik molekuler. Misalnya, MO dari H_2O memiliki spesies simetri a_1 , a_2 , b_1 , dan b_2 . Huruf kecil digunakan untuk spesies simetri MO. Untuk membedakan MO dari spesies simetri yang sama, kita menomori mereka dalam urutan kenaikan energi. Jadi, tiga MO a_1 terendah dari air disebut $1a_1$, $2a_1$, dan $3a_1$.

Spesifikasi jumlah elektron di setiap kelopak menentukan konfigurasi elektronik molekuler. Konfigurasi kelopak tertutup (di mana semua elektron berpasangan) menimbulkan

satu term non-degenerasi tunggal yang multiplisitas spinnya adalah 1 dan spesies simetrinya adalah simetri total.

3.1 Fungsi Gelombang SCF MO untuk Keadaan Kelopak Terbuka

Untuk perhitungan SCF MO pada keadaan kelopak tertutup, elektron yang berpasangan hampir selalu diberi fungsi orbital spasial yang sama persis. Fungsi gelombang Hartree-Fock di mana elektron yang spinnya berpasangan menempati orbital spasial yang sama disebut fungsi gelombang **Restricted Hartree-Fock (RHF)**.

Untuk keadaan kelopak terbuka, dua pendekatan berbeda digunakan secara luas:

1. **Restricted Open-shell Hartree-Fock (ROHF)**: Elektron yang berpasangan satu sama lain diberi fungsi orbital spasial yang sama.
2. **Unrestricted Hartree-Fock (UHF)**: Orbital spasial elektron spin- α diizinkan berbeda dari orbital spasial elektron spin- β .

Sebagai contoh, untuk keadaan dasar Li, fungsi gelombang ROHF adalah $|1s\overline{1s}2s|$. Fungsi gelombang UHF adalah $|1s\overline{1s'}2s|$, di mana $1s \neq 1s'$.

Fungsi gelombang UHF memberikan energi yang sedikit lebih rendah daripada fungsi gelombang ROHF. Namun, masalah utama dengan fungsi gelombang UHF adalah bahwa ia bukan fungsi eigen dari operator spin $\hat{S}^2$, sedangkan fungsi gelombang yang sebenarnya dan fungsi gelombang ROHF adalah fungsi eigen dari $\hat{S}^2$.

4 Fungsi Basis

Sebagian besar metode kuantum-mekanik molekuler (SCF, CI, DFT, dll.) memulai perhitungan dengan pemilihan satu set fungsi basis χ_r , yang digunakan untuk mengekspresikan MO ϕ_i sebagai $\phi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$.

4.1 STO dan GTF

Untuk molekul poliatomik, dua jenis fungsi basis utama digunakan:

1. **Orbital Tipe Slater (STO - Slater-Type Orbitals)**: Berpusat pada atom a , STO memiliki bentuk $Nr_a^{n-1}e^{-\zeta r_a}Y_l^m(\theta_a, \phi_a)$. STO akurat secara fisik (memiliki "cusp" yang benar di inti dan peluruhan eksponensial yang benar pada jarak jauh). Namun, perhitungan integral multi-pusat (tiga dan empat pusat) atas STO sangat memakan waktu.

2. **Fungsi Tipe Gaussian (GTF - Gaussian-Type Functions):** Diusulkan oleh Boys untuk mempercepat evaluasi integral. Sebuah Gaussian Kartesius yang berpusat di b didefinisikan sebagai:

$$g_{ijk} = Nx_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad (3)$$

Fungsi Gaussian tidak memiliki cusp yang benar di inti dan meluruh terlalu cepat (e^{-r^2} vs e^{-r}). Oleh karena itu, satu STO harus diaproksimasi sebagai kombinasi linear dari beberapa GTF.

Meskipun menggunakan GTF membutuhkan lebih banyak fungsi (dan $O(b^4)$ integral), evaluasi integral Gaussian jauh lebih cepat. Ini karena produk dari dua fungsi Gaussian yang berpusat di dua titik berbeda sama dengan satu Gaussian tunggal yang berpusat di titik ketiga. Ini mengurangi semua integral tolakan elektron tiga dan empat pusat menjadi integral dua pusat, memberikan penghematan waktu komputasi yang sangat besar.

4.2 Terminologi Set Basis

Set Basis Minimal (Minimal Basis Set): Terdiri dari satu STO (atau aproksimasinya) untuk setiap AO kelopak dalam dan kelopak valensi dari setiap atom. Contoh: STO-3G.

- **STO-3G:** Set basis minimal di mana setiap STO diaproksimasi oleh kombinasi linear dari **3** GTF primitif.

Set Basis Split-Valence (SV): Menggunakan dua (atau lebih) fungsi basis untuk setiap AO valensi tetapi hanya satu untuk setiap AO kelopak dalam (inti).

- **3-21G:** Set basis valence double-zeta (VDZ). Setiap AO inti adalah kontraksi dari 3 GTF. Setiap AO valensi "dibagi" menjadi dua fungsi: satu kontraksi dari 2 GTF (bagian dalam) dan satu fungsi dari 1 GTF (bagian luar, lebih difus).
- **6-31G:** Serupa dengan 3-21G, tetapi AO inti adalah kontraksi dari 6 GTF, dan AO valensi dibagi menjadi satu kontraksi dari 3 GTF dan satu dari 1 GTF.

Set Basis Terpolarisasi (Polarized Basis Set): Menambahkan fungsi basis dengan bilangan kuantum l yang lebih tinggi daripada yang ada di kelopak valensi atom keadaan dasar. Ini memungkinkan AO untuk berubah bentuk (terpolarisasi) sebagai respons terhadap lingkungan molekuler.

- **6-31G* (atau 6-31G(d)):** Menambahkan satu set fungsi d ke atom-atom berat (bukan hidrogen).

- **6-31G** (atau 6-31G(d,p)):** Menambahkan fungsi d ke atom berat dan fungsi p ke atom hidrogen.

Fungsi Difus (Diffuse Functions): Menambahkan GTF primitif dengan eksponen α yang sangat kecil (sangat menyebar). Ini penting untuk anion, keadaan tereksitasi Rydberg, dan sistem dengan ikatan hidrogen.

- **6-31+G*:** Menambahkan satu set fungsi s dan p difus ke atom berat.
- **6-31++G*:** Juga menambahkan fungsi s difus ke hidrogen.

Set Basis Correlation-Consistent (cc-pVnZ): Dikembangkan oleh Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, ... di mana $n=D, T, Q, 5, 6...$). Set basis ini dirancang untuk memulihkan energi korelasi secara sistematis. Saat n meningkat, set basis mencakup fungsi dengan l yang lebih tinggi dan lebih banyak fungsi dari setiap l , yang memungkinkan ekstrapolasi hasil ke batas set basis lengkap (CBS - Complete Basis Set). Set basis ini dapat ditambah dengan fungsi difus (aug-cc-pVnZ).

5 Perlakuan SCF MO pada H₂O

Untuk perlakuan MO set basis minimal pada H₂O (Grup C_{2v} , lihat Gambar 1), kita mulai dengan tujuh AO basis: $O1s$, $O2s$, $O2p_x$, $O2p_y$, $O2p_z$, H_11s , dan H_21s .

MO harus mentransformasi sesuai dengan salah satu spesies simetri C_{2v} (a_1, a_2, b_1, b_2). AO $O1s$ dan $O2s$ (simetri sferis) dan $O2p_z$ (sepanjang sumbu C_2) semuanya termasuk dalam spesies a_1 . $O2p_x$ adalah b_1 (berubah tanda saat refleksi $\sigma_v(yz)$) dan $O2p_y$ adalah b_2 (berubah tanda saat refleksi $\sigma_v(xz)$ dan rotasi $C_2(z)$).

AO H_11s dan H_21s tidak termasuk dalam spesies simetri apa pun, karena $\hat{C}_2(z)$ menukarkan mereka. Kita harus membentuk **orbital simetri** (atau fungsi basis yang diadaptasi simetri):

$$\chi(a_1) = H_11s + H_21s$$

$$\chi(b_2) = H_11s - H_21s$$

Tujuh orbital simetri basis dan spesies simetrinya adalah:

- **Spesies a_1 :** $O1s$, $O2s$, $O2p_z$, $(H_11s + H_21s)$
- **Spesies b_1 :** $O2p_x$
- **Spesies b_2 :** $O2p_y$, $(H_11s - H_21s)$
- **Spesies a_2 :** Tidak ada AO basis

Penggunaan orbital simetri ini menyederhanakan determinan sekuler $\det(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0$. Matriks Fock F_{rs} dan matriks tumpang tindih S_{rs} adalah nol jika χ_r dan χ_s termasuk dalam spesies simetri yang berbeda. Ini mem-blok-diagonalkan matriks, memecah masalah 7x7 menjadi:

- Satu blok 4x4 untuk spesies a_1 (memberikan empat MO a_1)
- Satu blok 1x1 untuk spesies b_1 (memberikan satu MO b_1)
- Satu blok 2x2 untuk spesies b_2 (memberikan dua MO b_2)

H₂O memiliki 10 elektron. Perhitungan SCF MO (Pitzer & Merrifield) memberikan konfigurasi elektron keadaan dasar sebagai:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2 \quad (4)$$

Keadaan dasar adalah keadaan $^1A_1$ kelopak tertutup.

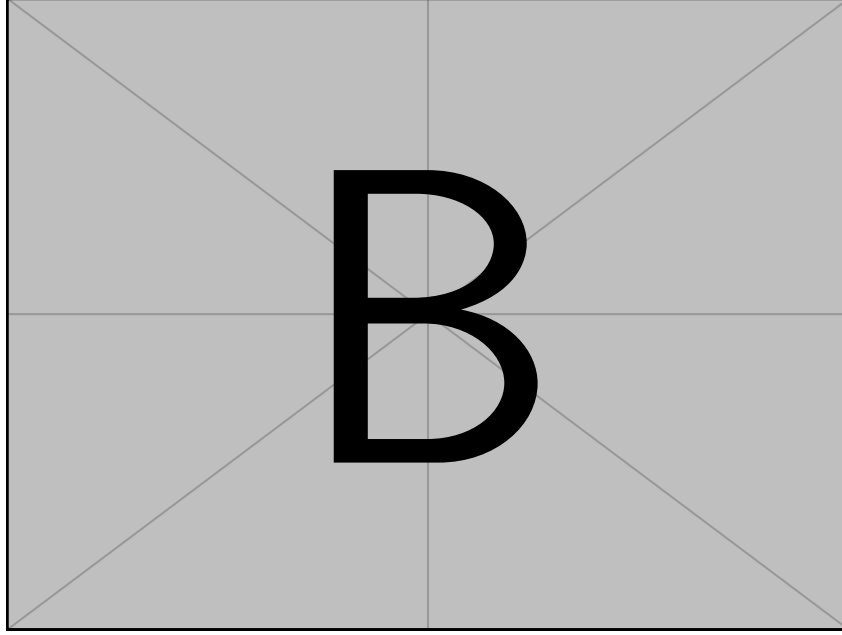
5.1 Sifat MO H₂O

Bentuk-bentuk MO kanonis (terdelokalisasi) yang dihitung adalah:

- **1a₁**: Hampir murni AO O1s (non-ikatan, kelopak dalam).
- **2a₁**: Orbital ikatan σ . Kombinasi dari O2s, O2p_z, dan (H₁1s + H₂1s). Membangun kerapatan muatan di antara ketiga inti.
- **1b₂**: Orbital ikatan σ . Kombinasi dari O2p_y dan (H₁1s - H₂1s). Membangun kerapatan muatan antara O - H₁ dan O - H₂.
- **3a₁**: Sebagian besar orbital pasangan mandiri (lone-pair) σ pada Oksigen, dengan sedikit karakter ikatan. Hibridisasi O2s dan O2p_z membangun kerapatan menjauh dari Hidrogen.
- **1b₁**: Murni AO O2p_x (non-ikatan, pasangan mandiri π). Orbital ini tegak lurus terhadap bidang molekuler.

Orbital-orbital ini terdelokalisasi di seluruh molekul dan tidak menyerupai ikatan O-H individu. Hubungan ke gambaran ikatan kimia dibahas di Bagian 8.

Perhitungan Hartree-Fock (HF) umumnya memberikan geometri yang baik (kesalahan 0-3% untuk panjang ikatan dan sudut) tetapi energi disosiasi (D_e) yang buruk. Ini karena metode HF mengabaikan energi korelasi elektron, yang berubah secara signifikan ketika pasangan elektron baru terbentuk dalam molekul dibandingkan dengan atom-atom yang terpisah.



Gambar 2: Sketsa dua MO ikatan utama H₂O: $2a_1$ (kiri) dan $1b_2$ (kanan).

Teorema Koopmans menyatakan bahwa energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron dari MO ϕ_k (energi ionisasi) kira-kira sama dengan negatif dari energi orbital ϵ_k ($IP_k \approx -\epsilon_k$). Ini adalah aproksimasi yang cukup baik, meskipun mengabaikan relaksasi orbital (perubahan MO) setelah ionisasi dan perubahan energi korelasi.

6 Analisis Populasi dan Orde Ikatan

Analisis populasi, yang diperkenalkan oleh Mulliken, adalah metode untuk mengalokasikan elektron-elektron molekul ke fungsi-fungsi basis. Untuk MO $\phi_i = \sum_s c_{si}\chi_s$, kerapatan probabilitas satu elektron adalah $|\phi_i|^2 = \sum_r \sum_s c_{ri}c_{si}\chi_r\chi_s$.

Integrasi atas seluruh ruang memberikan:

$$1 = \sum_r c_{ri}^2 + \sum_{r \neq s} c_{ri}c_{si}S_{rs} \quad (5)$$

di mana $S_{rs} = \int \chi_r\chi_s dv$ adalah integral tumpang tindih.

Mulliken mengusulkan pembagian sebagai berikut:

- **Populasi bersih (net population)** dalam χ_r dari n_i elektron di MO ϕ_i adalah $n_{r,i} = n_i c_{ri}^2$.
- **Populasi tumpang tindih (overlap population)** antara χ_r dan χ_s dari n_i elektron di MO ϕ_i adalah $n_{r-s,i} = n_i(2c_{ri}c_{si}S_{rs})$.

Populasi bersih total (n_r) dan populasi tumpang tindih total (n_{r-s}) ditemukan dengan menjumlahkan kontribusi dari semua MO yang terisi.

Populasi kotor (gross population) N_r dalam χ_r didefinisikan dengan membagi setiap populasi tumpang tindih n_{r-s} secara merata antara χ_r dan χ_s :

$$N_r = n_r + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} n_{r-s} \quad (6)$$

Jumlah dari semua populasi kotor sama dengan jumlah total elektron n .

Populasi atomik kotor (gross atomic population) N_B untuk atom B adalah jumlah N_r untuk semua fungsi basis χ_r yang berpusat pada atom B. **Muatan atomik bersih (net atomic charge)** q_B pada atom B didefinisikan sebagai:

$$q_B \equiv Z_B - N_B \quad (7)$$

di mana Z_B adalah nomor atom B.

Meskipun berguna, analisis populasi Mulliken sangat sensitif terhadap pilihan set basis dan metode pembagiannya (membagi tumpang tindih 50/50) bersifat arbitrer. Metode yang lebih baik seperti **Natural Population Analysis (NPA)** (berdasarkan Natural Bond Orbitals, NBO) menunjukkan ketergantungan set basis yang lebih kecil.

6.1 Orde Ikatan

Banyak metode telah diusulkan untuk menghitung orde ikatan. Definisi yang berguna oleh Mayer adalah:

$$B_{CD} \equiv \sum_{t \in C} \sum_{u \in D} (PS)_{tu} (PS)_{ut} \quad (8)$$

di mana $t \in C$ menjumlahkan semua fungsi basis pada atom C, P adalah matriks kerapatan ($P_{tr} = \sum_j n_j c_{tj}^* c_{uj}$), dan S adalah matriks tumpang tindih. Orde ikatan Mayer biasanya memberikan nilai yang mendekati yang ditemukan dari rumus titik-elektron Lewis.

7 Potensial Elektrostatis Molekuler, Permukaan Molekuler, dan Muatan Atomik

Potensial Elektrostatis Molekuler (MEP) ϕ pada suatu titik P di ruang angkasa adalah energi interaksi antara molekul dan muatan uji positif (proton) yang ditempatkan di P (dengan asumsi molekul tidak terpolarisasi oleh muatan uji). MEP dihitung dari kerapatan elektron ρ dan muatan inti Z_α :

$$\phi(r_1) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_1 - R_{\alpha}|} - \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 \quad (9)$$

(dalam unit atom). MEP memberikan wawasan tentang pengenalan molekuler (misalnya, interaksi obat-reseptor) karena spesies elektrofilik (cinta-elektron) akan secara istimewa menyerang situs di mana MEP paling negatif (paling kaya elektron).

MEP sering digambarkan pada **permukaan isodensitas** (permukaan di mana ρ konstan, seringkali $\rho = 0.001$ elektron/bohr³), menciptakan **Potensial Elektrostatik Permukaan Molekuler (MSEP)**. Dalam peta MSEP, warna merah biasanya menunjukkan MEP negatif (kaya elektron, misal dekat pasangan mandiri) dan biru menunjukkan MEP positif (miskin elektron, misal dekat inti hidrogen yang asam).

7.1 Muatan Atomik

Tidak seperti MEP, "muatan pada atom tertentu dalam molekul" bukanlah kuantitas yang terdefinisi secara unik atau dapat diukur secara fisik. Berbagai skema telah diusulkan untuk menetapkan muatan atomik, dan mereka sering memberikan hasil yang berbeda.

- **Analisis Populasi Mulliken/NPA:** Dibahas sebelumnya. Cepat tetapi bisa tidak stabil.
- **Muatan ESP (Electrostatic Potential-derived):** Muatan atomik Q_α dipilih untuk meminimalkan perbedaan antara MEP aktual (dihitung dari fungsi gelombang) dan MEP aproksimasi yang dihasilkan oleh muatan-muatan titik tersebut ($\phi^{\text{approx}} = \sum_\alpha Q_\alpha / r_{i\alpha}$). Metode populer termasuk **CHELPG** dan **Merz-Kollman (MK)**.
- **Atoms-in-Molecules (AIM) Bader:** Mempartisi ruang molekuler menjadi cekungan-cekungan atomik berdasarkan topologi kerapatan elektron (jalur gradien $\nabla\rho$). Muatan atomik adalah muatan inti dikurangi kerapatan elektron yang terintegrasi di dalam cekungan atomnya.
- **Model Muatan (CM1-CM5):** Metode dari Cramer dan Truhlar yang menyesuaikan muatan populasi (seperti Mulliken atau Löwdin) menggunakan parameter yang dioptimalkan untuk mereproduksi momen dipol molekuler eksperimental.
- **Metode Hirshfeld:** Mempartisi kerapatan elektron molekuler di setiap titik dalam ruang di antara atom-atom berdasarkan rasio kerapatan elektron pro-molekul (superposisi atom-atom terisolasi).

Muatan-muatan ini sangat berguna, terutama sebagai parameter dalam perhitungan mekanika molekuler (Bab 17) untuk memodelkan interaksi elektrostatik.

8 Orbital Molekuler (MO) Terlokalisasi

Gambaran MO kanonis (seperti pada H₂O, Bagian 15.5) tampaknya bertentangan dengan ide kimia tentang ikatan kimia yang terlokalisasi di antara dua atom. MO kanonis $2a_1$ dan $1b_2$ di H₂O terdelokalisasi di seluruh molekul.

Namun, deskripsi MO tidak unik. Fungsi gelombang total untuk keadaan kelopak tertutup adalah determinan Slater tunggal:

$$\Psi = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_N \bar{\phi}_N| \quad (10)$$

Sifat dasar dari determinan adalah bahwa nilainya tidak berubah jika kita menambahkan kelipatan satu kolom ke kolom lain. Ini menyiratkan bahwa kita dapat mengambil kombinasi linear dari MO kanonis yang terisi (ϕ_i) untuk membentuk satu set MO baru (ϕ'_i) tanpa mengubah fungsi gelombang total Ψ .

$$\phi'_i = \sum_j U_{ji} \phi_j \quad (\text{di mana } U \text{ adalah matriks unitari}) \quad (11)$$

MO kanonis ϕ_i adalah unik karena mereka adalah fungsi eigen dari operator Fock ($\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i$) dan bertransformasi sesuai simetri molekuler. Set MO ϕ'_i lainnya tidak memenuhi persamaan ini dan mungkin tidak memiliki simetri tertentu.

Kita dapat memilih transformasi unitari U untuk menghasilkan **Orbital Molekuler Terlokalisasi (LMO)**. LMO adalah orbital yang secara spasial terkonsentrasi di wilayah tertentu (misalnya, ikatan kimia atau pasangan mandiri).

Metode **energi-lokalisasi Edmiston-Ruedenberg** mendefinisikan LMO sebagai set MO ortonormal yang meminimalkan total energi tolakan antar-orbital $\sum_{i>j} \iint |\phi_i(1)|^2 |\phi_j(2)|^2 (1/r_{12}) dv_1 dv_2$

Untuk H₂O, prosedur ini mengubah lima MO kanonis terisi ($(1a_1, 2a_1, 1b_2, 3a_1, 1b_1)$) menjadi lima LMO yang sesuai dengan gambaran ikatan kimia:

1. $i(\text{O})$: Orbital kelopak dalam O1s.
2. $b(\text{O} - \text{H}_1)$: Orbital ikatan σ terlokalisasi.
3. $b(\text{O} - \text{H}_2)$: Orbital ikatan σ terlokalisasi lainnya.
4. $l_1(\text{O})$: Orbital pasangan mandiri pertama (tipe "telinga kelinci").
5. $l_2(\text{O})$: Orbital pasangan mandiri kedua.

Orbital $b(\text{O} - \text{H}_1)$ dan $b(\text{O} - \text{H}_2)$ adalah **orbital ekuivalen**, seperti halnya $l_1(\text{O})$ dan $l_2(\text{O})$. MO terlokalisasi ini menjelaskan mengapa ikatan O - H memiliki sifat (panjang, frekuensi vibrasi) yang serupa di molekul yang berbeda; LMO $b(\text{O} - \text{H})$ sebagian besar dapat ditransfer antar molekul.

Metode lokalisasi lain yang populer termasuk metode **Boys** (memaksimalkan jarak antara centroid orbital) dan metode **Pipek-Mezey** (memaksimalkan muatan populasi atomik).

9 Perlakuan SCF MO pada Metana, Etana, dan Etilena

9.1 Metana (CH_4)

CH_4 memiliki simetri tetrahedral (T_d). Set basis minimal memiliki 9 AO ($\text{C}1s$, $\text{C}2s$, $\text{C}2p_x$, $\text{C}2p_y$, $\text{C}2p_z$, dan empat $\text{H}1s$). Ini menghasilkan 9 MO. Spesies simetri adalah a_1 (non-degenerasi) dan t_2 (triply-degenerate).

- a_1 : $\text{C}1s$, $\text{C}2s$, ($\text{H}_11s + \text{H}_21s + \text{H}_31s + \text{H}_41s$)
- t_2 : $\text{C}2p_x$, $\text{C}2p_y$, $\text{C}2p_z$, dan tiga orbital simetri H lainnya.

Metana memiliki 10 elektron. Konfigurasi keadaan dasar adalah $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$. Term keadaan dasar adalah $^1A_1$. MO kanonis $1a_1$ adalah $\text{C}1s$. MO $2a_1$ adalah ikatan σ yang terdelokalisasi di keempat ikatan C–H. Tiga MO $1t_2$ yang berdegenerasi juga merupakan MO ikatan σ yang terdelokalisasi. Transformasi lokalisasi (seperti di Bagian 8) mengubah empat MO valensi terisi ($2a_1$ dan $1t_2$) menjadi empat orbital ikatan σ ekuivalen $b(\text{C}-\text{H}_i)$, yang masing-masing mengarah ke salah satu atom hidrogen dan sesuai dengan hibridisasi sp^3 pada karbon.

9.2 Etana (C_2H_6)

Sifat yang paling menarik dari C_2H_6 adalah penghalang (barrier) rotasi internal sekitar 2.89 kcal/mol, dengan konformasi *staggered* lebih stabil daripada *eclipsed*. Perhitungan SCF MO, meskipun memiliki kesalahan energi korelasi yang besar (jauh lebih besar dari penghalang itu sendiri), secara mengejutkan dapat memprediksi penghalang ini dengan akurat (misal, 3.3 kcal/mol).

Ini berhasil karena energi korelasi (baik intra-orbital maupun sebagian besar inter-orbital) kira-kira konstan selama rotasi. Perubahan energi korelasi antara dua konformer sangat kecil. Oleh karena itu, kesalahan energi dalam perhitungan HF hampir saling meniadakan saat menghitung perbedaan energi (penghalang). Asal usul fisik penghalang ini telah menjadi subyek perdebatan: apakah karena **tolakan sterik** (Pauli) yang lebih besar dalam bentuk eclipsed, atau **hiperkonjugasi** (interaksi antara MO σ C–H yang terisi dan MO σ^* C–H yang kosong) yang lebih menstabilkan dalam bentuk staggered. Bukti saat ini tampaknya lebih mendukung tolakan sterik sebagai kontributor utama.

9.3 Etilena (C_2H_4)

C_2H_4 (Grup D_{2h}) adalah molekul planar. MO kanonisnya diklasifikasikan sebagai σ (simetris terhadap refleksi di bidang molekuler) atau π (antisimetris). Konfigurasi keadaan dasar 16-elektron adalah $(1a_g)^2(1b_{1u})^2(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2$. MO terisi tertinggi (HOMO), $1b_{3u}$, adalah satu-satunya MO π yang terisi. Ini terbentuk dari tumpang tindih AO $C2p_x + C2p_x$ (dengan sumbu x tegak lurus bidang). Orbital π ini bertanggung jawab atas planaritas molekul dan penghalang rotasi yang tinggi di sekitar ikatan $C = C$. MO tak terisi terendah (LUMO) adalah $1b_{2g}$ (π^*), yang bersifat anti-ikatan.

Sama seperti metana, 7 MO σ yang terisi dapat dilokalisasi untuk menghasilkan:

- Dua orbital kelopak dalam $i(C)$.
- Empat orbital ikatan $b(C - H)$.
- Satu orbital ikatan $b(C - C)$ σ .

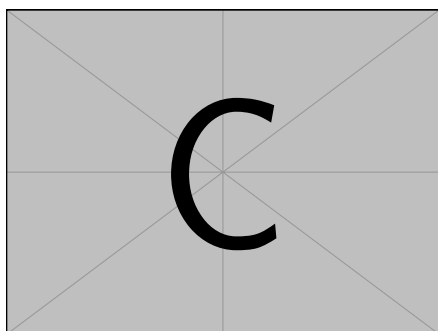
Gambaran ini, dikombinasikan dengan MO kanonis $1b_{3u}$ (π), memberikan deskripsi $\sigma - \pi$ tradisional dari ikatan rangkap dua (Gambar 3).

Namun, jika kita juga melokalisasi orbital π , kita dapat menggabungkan $b(C - C)$ dan $1b_{3u}$:

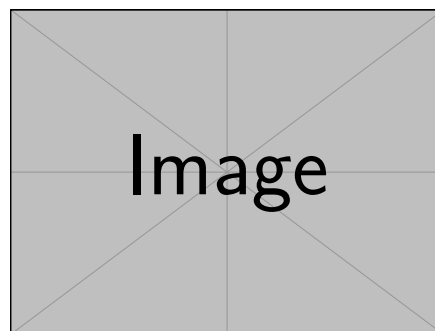
$$b_1(C = C) = 2^{-1/2}[b(C - C)_\sigma + 1b_{3u,\pi}]$$

$$b_2(C = C) = 2^{-1/2}[b(C - C)_\sigma - 1b_{3u,\pi}]$$

Ini menghasilkan dua **ikatan "pisang"** (banana bonds) yang ekuivalen (Gambar 4). Perhitungan lokalisasi energi Edmiston-Ruedenberg menunjukkan bahwa deskripsi ikatan pisang adalah yang meminimalkan tolakan antar-orbital, baik untuk ikatan rangkap dua etilena maupun ikatan rangkap tiga asetilena.



Gambar 3: Deskripsi $\sigma - \pi$ dari ikatan rangkap dua etilena.



Gambar 4: Deskripsi ikatan "pisang" dari ikatan rangkap dua etilena.

10 Geometri Molekuler

10.1 Permukaan Energi Potensial (PES) dan Optimasi Geometri

Geometri kesetimbangan molekul sesuai dengan susunan inti yang meminimalkan energi elektronik U (termasuk tolakan inti). Energi U adalah fungsi dari $3N - 6$ koordinat inti independen (untuk molekul non-linear). Fungsi $U(q_1, \dots, q_{3N-6})$ ini disebut **Permukaan Energi Potensial (PES)**.

Meskipun metode HF memiliki kesalahan energi korelasi, ia biasanya memberikan prediksi yang baik (kesalahan 0-3%) untuk geometri kesetimbangan (panjang ikatan dan sudut). Ini karena energi korelasi tetap kira-kira konstan untuk variasi kecil dalam geometri di dekat minimum energi.

Molekul besar dapat memiliki banyak minima pada PES-nya.

- **Minimum Global:** Titik energi terendah pada seluruh PES.
- **Minimum Lokal:** Titik yang lebih rendah energinya daripada semua titik di sekitarnya, tetapi bukan minimum global (misalnya, konformer *gauche* butana).
- **Titik Pelana (Saddle Point):** Titik yang merupakan maksimum untuk satu koordinat tetapi minimum untuk semua koordinat lainnya. Ini sesuai dengan **keadaan transisi** dalam reaksi kimia.

Optimasi Geometri adalah proses matematis untuk menemukan titik stasioner (di mana gradien $\nabla U = 0$), biasanya minimum lokal, pada PES yang paling dekat dengan tebakan geometri awal.

Ketersediaan **gradien analitik** (turunan pertama $\partial U / \partial q_i$) sangat penting untuk optimasi yang efisien. Metode yang paling umum adalah metode **quasi-Newton** (misalnya, BFGS), yang menggunakan gradien pada setiap langkah untuk memperbarui perkiraan matriks Hessian (matriks turunan kedua, $\partial^2 U / \partial q_i \partial q_j$) untuk memprediksi langkah berikutnya menuju minimum.

Untuk memverifikasi bahwa titik stasioner yang ditemukan adalah minimum sejati (dan bukan titik pelana), perhitungan **frekuensi vibrasi** (Bagian 12) harus dilakukan. Minimum sejati memiliki $3N - 6$ frekuensi vibrasi riil (positif). Titik pelana orde pertama (keadaan transisi) memiliki tepat satu frekuensi vibrasi imajiner.

11 Pencarian Konformasi

Untuk molekul fleksibel dengan banyak ikatan tunggal (misalnya, polipeptida), jumlah minimum lokal (konformer) bisa sangat besar (masalah "multiple-minima"). Menemukan minimum global adalah tugas yang sangat sulit.

Karena tingginya biaya, pencarian konformasi untuk molekul besar hampir selalu menggunakan metode mekanika molekuler (MM) yang lebih cepat, bukan metode kuantum. Beberapa metode pencarian meliputi:

- **Pencarian Sistematis (Grid Search):** Secara sistematis memutar setiap sudut dihedral dengan kenaikan tetap (misalnya, 60° atau 120°) dan meminimalkan energi untuk setiap kombinasi. Hanya layak untuk molekul dengan jumlah rotasi terbatas.
- **Pencarian Acak (Monte Carlo):** Menghasilkan konfigurasi awal baru secara acak (dengan mengubah sudut dihedral atau koordinat Kartesius) dan kemudian meminimalkan energinya.
- **Dinamika Molekuler (Molecular Dynamics - MD):** Mensimulasikan gerakan atom dari waktu ke waktu menggunakan hukum Newton ($F = ma$, di mana $F = -\nabla U$) pada suhu tinggi. Suhu tinggi memungkinkan molekul melewati penghalang energi untuk menjelajahi berbagai wilayah PES. Konfigurasi "snapshot" diambil secara berkala dan energinya diminimalkan.
- **Simulated Annealing:** Sebuah prosedur (sering digunakan dengan MD atau Monte Carlo) yang meniru proses pendinginan (annealing) logam. Sistem dimulai pada suhu yang sangat tinggi (memungkinkan penjelajahan luas) dan kemudian didinginkan secara sangat perlahan, dengan harapan sistem akan "mengendap" ke dalam minimum global.
- **Algoritma Genetik (Genetic Algorithm - GA):** Menggunakan konsep dari evolusi Darwin (mutasi, perkawinan, survival of the fittest) untuk "mengembangkan" populasi konformasi menuju energi yang lebih rendah.

12 Frekuensi Vibrasi Molekuler

Perhitungan frekuensi vibrasi sangat penting untuk:

1. Menghitung energi titik nol (E_{ZPE}) untuk koreksi termodinamika.
2. Memverifikasi titik stasioner (minimum vs. titik pelana).
3. Membantu dalam penafsiran spektra inframerah (IR) dan Raman.

Dalam aproksimasi osilator harmonik, energi vibrasi molekul adalah:

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \left(v_k + \frac{1}{2}\right) h\nu_k \quad (12)$$

Energi titik nol (ZPE) adalah $E_{ZPE} \approx \frac{1}{2} \sum h\nu_k$.

Frekuensi harmonik ν_k dihitung dengan terlebih dahulu menemukan geometri kesetimbangan (yang dioptimalkan). Kemudian, matriks **Hessian** (matriks turunan kedua energi, $H_{ij} = \partial^2 U / \partial q_i \partial q_j$) dihitung pada titik tersebut. Matriks ini kemudian "dibobot-massa" ($F_{ij} = H_{ij} / \sqrt{m_i m_j}$) dan didiagonalkan untuk menghasilkan $3N - 6$ nilai eigen λ_k . Frekuensi vibrasi harmonik diberikan oleh $\nu_k = \sqrt{\lambda_k} / 2\pi$.

Frekuensi harmonik yang dihitung dengan metode HF biasanya beberapa persen lebih tinggi dari nilai eksperimental (karena mengabaikan korelasi elektron dan anharmonisitas). Hasil yang lebih baik diperoleh dengan mengalikan frekuensi HF yang dihitung dengan **faktor skala** empiris (misalnya, ≈ 0.9 untuk HF/6-31G*) untuk memperkirakan frekuensi fundamental (anharmonik) yang diamati.

13 Sifat-sifat Termodinamika

Perhitungan kimia kuantum dapat digunakan untuk memprediksi sifat-sifat termodinamika fasa gas. Energi disosiasi keadaan dasar D_0 terkait dengan energi disosiasi kesetimbangan D_e (perbedaan energi antara molekul pada geometri minimumnya dan atom-atom yang terpisah) oleh:

$$D_0 = D_e - E_{ZPE} \quad (13)$$

Seperti disebutkan, metode HF sangat buruk dalam menghitung D_e karena perubahan besar dalam energi korelasi. Metode yang menyertakan korelasi (Bab 16) diperlukan untuk akurasi.

Namun, **entropi** (S) dapat diprediksi dengan cukup akurat. Entropi adalah jumlah dari kontribusi translasi, rotasi, vibrasi, dan elektronik:

- S_{trans} bergantung pada massa molekul.
- S_{rot} bergantung pada momen inersia (dari geometri yang dioptimalkan).
- S_{vib} bergantung pada frekuensi vibrasi (dari perhitungan frekuensi).

Dengan menggunakan geometri yang dioptimalkan (misalnya, MP2/6-31G*) dan frekuensi vibrasi yang diskalakan (misalnya, HF/6-31G*), entropi gas-fasa $S_{m,298}^\circ$ sering dapat dihitung dengan akurasi ± 1 J/mol-K.

14 Program Kimia Kuantum Ab Initio

Ada banyak paket program perangkat lunak yang tersedia untuk melakukan perhitungan yang dijelaskan dalam bab ini. Beberapa yang paling umum digunakan meliputi:

Gaussian: Paket komersial yang sangat populer dan serbaguna. Mencakup hampir semua metode umum (HF, MP, CC, CI, DFT, semiempiris, MM). (www.gaussian.com)

GAMESS: (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) Paket gratis yang sangat mumpuni, dikelola oleh kelompok Gordon di Iowa State University. (www.msg.chem.iastate.edu/gamess)

Q-Chem: Paket komersial yang kuat dengan fokus pada metode DFT dan metode linear-scaling untuk molekul besar. (www.q-chem.com)

NWChem: Paket gratis (open-source) dari PNNL, dirancang untuk komputasi paralel berkinerja tinggi (superkomputer dan kluster). (www.nwchem-sw.org)

ORCA: Paket program gratis untuk akademisi, dikembangkan oleh Frank Neese. Sangat kuat dalam metode DFT dan korelasi elektron.

Spartan: Antarmuka grafis komersial (GUI) yang populer, ditujukan untuk kemudahan penggunaan. Menggunakan mesin komputasi (seperti Q-Chem atau mesinnya sendiri) di latar belakang. (www.wavefun.com)

Avogadro/WebMO/IQmol: Antarmuka grafis (GUI) gratis yang dapat digunakan untuk membangun molekul dan memvisualisasikan hasil dari program backend seperti Gaussian, GAMESS, atau NWChem.

15 Melakukan Perhitungan Ab Initio

Melakukan perhitungan biasanya melibatkan tiga langkah:

15.1 Input

Pengguna harus menentukan:

1. **Geometri Molekuler:** Tebakan awal untuk struktur. Ini dapat dimasukkan sebagai koordinat Kartesius (daftar x,y,z untuk setiap atom) atau **Z-matrix** (menggunakan koordinat internal: panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral). Sebagian besar program modern memiliki "pembangun molekul" (molecule builder) grafis untuk menggambar struktur.
2. **Muatan dan Multiplisitas Spin:** Misal, 0 dan 1 untuk H₂O singlet netral.
3. **Metode:** Misal, RHF (untuk Restricted Hartree-Fock) atau MP2.
4. **Set Basis:** Misal, 6-31G(d,p).

5. **Jenis Perhitungan:** Misal, ‘Opt’ (Optimasi Geometri), ‘Freq’ (Perhitungan Frekuensi), atau ‘SP’ (Single-Point, perhitungan energi pada geometri tetap).

Berikut adalah contoh input Z-matrix untuk optimasi $HF/3-21G$ pada asetaldehida (CH_3CHO):

```
# RHF/3-21G Opt
```

```
Acetaldehyde (H eclipsing O)
```

```
O 1
C1
C2 1 1.52
O3 1 1.22 2 120.0
H4 2 1.09 1 109.5 3 0.0
H5 2 1.09 1 109.5 3 120.0
H6 2 1.09 1 109.5 3 -120.0
H7 1 1.08 2 120.0 3 180.0
```

15.2 Output

Program akan menghasilkan file output (seringkali sangat panjang) yang berisi informasi seperti:

- Geometri yang dioptimalkan (jika diminta).
- Energi total (dalam Hartree, $1 E_h \approx 27.211 \text{ eV} \approx 627.5 \text{ kcal/mol}$).
- Koefisien orbital molekuler (vektor eigen).
- Energi orbital molekuler (nilai eigen).
- Analisis populasi (misal, muatan Mulliken).
- Momen dipol.
- Frekuensi vibrasi dan ZPE (jika diminta).

15.3 Visualisasi

Pengguna kemudian menggunakan program GUI (seperti Avogadro, GaussView, atau Spartan) untuk membuka file output dan memvisualisasikan hasil, seperti melihat bentuk MO, menganimasi mode vibrasi, atau melihat peta MSEP.

16 Mempercepat Perhitungan Hartree-Fock

Perhitungan HF formalnya berskala $O(b^4)$ (di mana b adalah jumlah fungsi basis) karena $\approx b^4/8$ integral tolakan elektron (ERI) ($rs|tu$) yang harus dihitung. Untuk molekul besar, ini menjadi tidak mungkin. Beberapa teknik digunakan untuk mempercepat ini:

- **Metode SCF Langsung (Direct SCF):** ERI tidak disimpan di disk tetapi dihitung ulang di setiap iterasi SCF. Ini menghindari bottleneck I/O disk.
- **Penyaringan Integral (Integral Screening):** Untuk molekul besar, jika basis $\chi_r\chi_s$ dan $\chi_t\chi_u$ berjauhan, ERI ($rs|tu$) akan sangat kecil. Program dapat memperkirakan besarnya integral sebelum menghitungnya dan mengabaikan (menyaring) yang di bawah ambang batas (misal, 10^{-9} Hartree). Ini mengurangi skala perhitungan efektif menjadi $\approx O(b^2)$ untuk molekul yang cukup besar.
- **Metode Multipole Cepat (Fast Multipole Method - FMM):** (dan CFMM, GvFMM). Metode matematis untuk menangani interaksi Coulomb (matriks J) jarak jauh. Alih-alih menghitung $O(N^2)$ interaksi, interaksi jarak jauh dikelompokkan dan diaproksimasi menggunakan ekspansi multipol, mengurangi skala menjadi $O(N)$.
- **Resolution of the Identity (RI) / Density Fitting:** Menggunakan set basis "bantu" yang lebih besar untuk mengaproksimasi produk kerapatan $\chi_r\chi_s$, yang secara drastis mengurangi jumlah integral 4-pusat yang mahal.
- **Metode $O(N)$ Exchange (LinK, ONX):** Metode penyaringan yang efisien untuk matriks pertukaran (K), yang juga berskala secara linear untuk sistem yang cukup besar.

17 Efek Pelarut

Sebagian besar kimia terjadi dalam larutan, bukan fasa gas. Pelarut dapat memiliki efek besar pada geometri, sifat, dan reaktivitas. Pendekatan yang paling umum adalah **model pelarut kontinum (continuum solvent models)**. Dalam model ini, molekul pelarut individu diabaikan. Sebagai gantinya, molekul "solut" ditempatkan di dalam "rongga" (cavity) di dalam medium dielektrik kontinum yang seragam yang mewakili pelarut. Pelarut dicirikan oleh konstanta dielektriknya ϵ_r (misal, $\epsilon_r \approx 80$ untuk air).

Dalam model **Self-Consistent Reaction Field (SCRF)**, muatan molekul solut mempolarisasi kontinum pelarut di sekitarnya. Pelarut yang terpolarisasi ini, pada gilirannya, menciptakan "medan reaksi" (reaction field) elektrik yang kembali berinteraksi dengan solut, mempolarisasi kerapatan elektron solut. Proses ini diulang secara iteratif hingga kerapatan elektron solut dan medan reaksi pelarut konsisten satu sama lain.

Model SCRF yang berbeda dibedakan oleh bagaimana mereka mendefinisikan rongga:

- **Model Onsager (Dipole-in-a-Sphere):** Model paling sederhana. Mengaproksimasi solut sebagai dipol titik di dalam rongga sferis. Terlalu sederhana dan sering tidak akurat.
- **Polarizable Continuum Model (PCM):** Metode yang jauh lebih baik oleh Tomasi dkk. Rongga dibangun dari gabungan bola-bola van der Waals yang berpusat pada setiap atom solut. Ini menciptakan rongga dengan bentuk molekuler yang realistis. Efek elektrostatik dihitung secara numerik menggunakan "muatan permukaan semu" (apparent surface charges) pada permukaan rongga.
- **COSMO (Conductor-like Solvation Model):** Metode serupa dari Klamt, yang awalnya memperlakukan pelarut sebagai konduktor ($\epsilon_r = \infty$) untuk menyederhanakan matematika, kemudian diskalakan kembali ke dielektrik.

Perhitungan ini memberikan **energi bebas solvasi** ΔG_{solv}° , yang merupakan perubahan energi bebas saat mentransfer molekul dari fasa gas ke larutan. ΔG_{solv}° biasanya dipecah menjadi beberapa komponen:

$$\Delta G_{solv}^\circ = \Delta G_{el}^\circ + \Delta G_{cav}^\circ + \Delta G_{dis/rep}^\circ$$

di mana ΔG_{el}° adalah kontribusi elektrostatik (dari SCRF), ΔG_{cav}° adalah energi (hukuman) untuk menciptakan rongga di dalam pelarut, dan $\Delta G_{dis/rep}^\circ$ adalah energi dari interaksi dispersi (London) dan tolakan Pauli antara solut dan pelarut.

Soal-soal Latihan

(Berikut adalah terjemahan dari sebagian daftar soal yang disediakan di akhir bab.)

- 15.1** Verifikasi bahwa (15.3) [Tabel 1] adalah spesies simetri yang mungkin untuk C_{2v} .
- 15.4** (a) Berikan jumlah CGTF (Contracted Gaussian-Type Functions) yang digunakan dalam perhitungan $[4s2p/2s]$ untuk C_3H_7OH . (b) Berikan jumlah CGTF yang digunakan dalam perhitungan DZ (Double-Zeta) untuk C_4H_9OH .
- 15.5** Untuk C_4H_9OH , berikan jumlah CGTF yang digunakan dalam perhitungan dengan masing-masing set basis berikut: (a) STO-3G; (b) 3-21G; (c) 6-31G*; (d) 6-31G**; (e) aug-cc-pVDZ.
- 15.13** Untuk formaldehida (H_2CO , C_{2v}): (a) Tuliskan orbital simetri untuk perhitungan set basis minimal; berikan spesies simetri dari setiap orbital simetri. (Pilih sumbu x tegak lurus bidang molekuler.) (b) Berapa banyak MO σ dan berapa banyak MO π kanonis yang akan dihasilkan dari perhitungan set basis minimal? Berapa banyak MO σ terisi dan MO π terisi yang ada untuk keadaan dasar? (c) Untuk masing-masing dari delapan LMO (Localized MOs), sebutkan AO mana yang akan memberikan kontribusi signifikan.
- 15.16** Berikan bentuk konstanta normalisasi untuk orbital simetri dalam Persamaan (15.13) (lihat $\chi(a_1)$ dan $\chi(b_2)$ di Bagian 15.5).
- 15.18** Buktikan Teorema Koopmans: Tunjukkan bahwa $E_{HF} - E_{k, HF, approx}^+ = \epsilon_k$, di mana E_{HF} adalah energi HF molekul kelopak tertutup, $E_{k, HF, approx}^+$ adalah energi HF aproksimasi ion (dihitung menggunakan MO molekul netral), dan ϵ_k adalah energi orbital MO k .
- 15.23** (a) Gunakan (15.24) untuk menunjukkan bahwa $1 = \sum_r c_{ri}^2 + 2 \sum_{r>s} c_{ri} c_{si} S_{rs}$. (b) Gunakan hasil (a) untuk memverifikasi bahwa $\sum_r n_r + \sum_{r>s} n_{r-s} = n$.
- 15.32** Berikan tebakan awal untuk geometri (panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral) dari konformer yang mungkin untuk molekul keadaan dasar berikut: (a) CH_3OH ; (b) C_2H_4 ; (c) CH_3NH_2 ; (d) $(CH_3)_2CO$.
- 15.38** Klasifikasikan setiap mode vibrasi normal H_2O pada Gambar 15.16 (placeholder di dokumen ini) sesuai dengan spesies simetrinya (a_1, a_2, b_1, b_2).
- 15.41** Dengan menggunakan panjang ikatan dan sudut ikatan standar, tuliskan Z-matriks menggunakan koordinat internal untuk masing-masing molekul berikut: (a) CO_2 ; (b) CH_4 ; (c) H_2CO ; (e) C_2H_4 .

- 15.45** (a) Untuk H_2CO , jalankan optimasi geometri HF/3-21G dan perhitungan frekuensi vibrasi untuk mendapatkan geometri, momen dipol, dan bilangan gelombang vibrasi harmonik yang diprediksi. (b) Ulangi (a) menggunakan perhitungan HF/6-31G*. Kalikan bilangan gelombang harmonik HF/6-31G* dengan faktor skala 0.895 dan bandingkan hasilnya dengan frekuensi fundamental yang terdaftar di CCCBDB.
- 15.47** Gunakan program yang dapat menampilkan orbital molekuler. Gunakan metode HF/6-31G* untuk menampilkan setiap MO terisi dan MO tak terisi terendah (LU-MO) dari H_2O . Jelaskan setiap MO terisi sebagai dominan kelopak dalam, ikatan, atau pasangan mandiri.
- 15.49** Gunakan program yang dapat menampilkan peta potensial elektrostatik permukaan molekuler (MSEP). Untuk setiap molekul berikut, gunakan metode HF/6-31G* untuk melihat peta MSEP pada geometri kesetimbangan. Sebutkan di mana lokasi daerah paling negatif dan paling positif: (a) formamida; (b) etena; (c) benzena.
- 15.53** Siapkan Z-matriks untuk optimasi geometri parsial C_2H_6 di mana sudut dihedral dijaga tetap pada nilai yang sesuai dengan (a) bentuk staggered; (b) bentuk eclipsed. Lakukan optimasi HF/6-31G** pada kedua konformasi ini dan ambil perbedaan energinya untuk menemukan penghalang rotasi internal yang diprediksi dalam kcal/mol.
- 15.57** (a) Lakukan optimasi geometri HF/6-31G* pada dua konformer HCOOH , satu dengan sudut dihedral OCOH 0° (sin) dan satu lagi 180° (anti). Bandingkan geometri dan momen dipol yang diprediksi dari kedua konformer. Berapa perbedaan energi yang diprediksi pada 0 K (abaikan ZPE)? (b) Lakukan perhitungan frekuensi pada kedua konformer ini dan gunakan frekuensi vibrasi yang diskalakan untuk mendapatkan perbedaan energi 0 K yang diprediksi (termasuk ZPE).
- 15.62** Jelaskan aturan Slater untuk menemukan eksponen orbital aproksimasi dari STO kelopak K, L, dan M. Hitung eksponen orbital menurut aturan Slater untuk atom H, He, C, N, O.

Daftar Pustaka

Bagian ini mencantumkan beberapa literatur internasional relevan yang menjadi rujukan standar dalam bidang kimia komputasi dan struktur elektronik molekuler, termasuk yang dirujuk secara implisit atau eksplisit dalam teks bab ini.

Pustaka

- [1] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications. (*Teks klasik yang sering dirujuk untuk teori Hartree-Fock dan metode pasca-HF*).
- [2] Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons. (*Buku teks modern yang komprehensif mencakup semua topik dalam bab ini, dari set basis hingga efek pelarut*).
- [3] Levine, I. N. (2009). *Quantum Chemistry* (6th ed.). Pearson. (*Buku teks kimia kuantum standar yang memberikan dasar-dasar teoretis*).
- [4] Cramer, C. J. (2013). *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (2nd ed.). John Wiley & Sons. (*Cakupan yang sangat baik tentang metode praktis, model solvasi, dan mekanika molekuler*).
- [5] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R., & Pople, J. A. (1986). *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons. (*Teks mani dari kelompok Pople, merinci pengembangan set basis Gaussian seperti 6-31G**).
- [6] Foresman, J. B., & Frisch, Æ. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (2nd ed.). Gaussian, Inc. (*Panduan praktis untuk melakukan perhitungan menggunakan program Gaussian, dirujuk dalam teks untuk detail implementasi*).
- [7] Pople, J. A. (1999). Quantum-chemical models (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 38(13-14), 1894-1902. (*Tinjauan oleh pemenang Hadiah Nobel tentang pengembangan metode ab initio*).
- [8] Kohn, W. (1999). Electronic structure of matter—wave functions and density functionals (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 38(13-14), 1882-1893. (*Tinjauan oleh pemenang Hadiah Nobel tentang dasar-dasar Teori Fungsional Kerapatan (DFT)*).