

Bab 16: Metode-Metode Korelasi Elektron

Diterjemahkan dan Disusun dari Teks Sumber

30 Oktober 2025

Daftar Isi

1 Energi Korelasi	3
1.1 Energi Korelasi	3
1.2 Sifat-Sifat Metode	4
1.3 Ekstrapolasi CBS	5
1.4 Notasi	5
1.5 Set Data Uji	5
2 Interaksi Konfigurasi	6
2.1 Metode MCSCF	7
2.2 Metode MRCI	7
2.3 Metode CI-Singles (CIS)	8
3 Teori Perturbasi Møller-Plesset (MP)	8
3.1 Metode MP2-R12 dan MP2-F12	9
3.2 Metode CASPT2	10
4 Metode Coupled-Cluster (CC)	10
5 Teori Fungsional Kerapatan (DFT)	11
5.1 Teorema Hohenberg-Kohn	11
5.2 Metode Kohn-Sham (KS)	11
5.3 Aproksimasi Fungsional E_{xc}	12
5.4 Koreksi Dispersi	13
5.5 Keadaan Tereksitasi	13
6 Metode Komposit untuk Perhitungan Energi	13
7 Metode Diffusion Quantum Monte Carlo (DQMC)	14
8 Interaksi Non-Kovalen	14
8.1 Basis-Set Superposition Error (BSSE)	14
9 Konstanta Perisai (Shielding) NMR	15
10 Metode Fragmentasi	15
11 Efek Relativistik	15

12 Perlakuan Valence-Bond (VB) pada Molekul Poliatomik	16
12.1 Air (H_2O)	16
12.2 Metana (CH_4)	16
12.3 Benzena (C_6H_6)	16
13 Metode GVB, VBSCF, dan BOVB	16
14 Reaksi Kimia	17
14.1 Metode IMOMO dan ONIOM	17

1 Energi Korelasi

Empat sumber galat dalam perhitungan elektronik molekuler *ab initio* adalah (1) pengabaian atau perlakuan yang tidak lengkap terhadap korelasi elektron, (2) ketidaklengkapan basis set (himpunan basis), (3) efek relativistik, dan (4) penyimpangan dari aproksimasi Born-Oppenheimer. Penyimpangan dari aproksimasi Born-Oppenheimer biasanya dapat diabaikan untuk molekul dalam keadaan dasar. Efek relativistik akan dibahas di Bagian 16.11. Dalam perhitungan pada molekul tanpa atom berat, (1) dan (2) adalah sumber galat utama.

Hampir semua metode komputasi mengekspansi Orbital Molekuler (MO) dalam basis set yang terdiri dari fungsi-fungsi satu-elektron. Basis set memiliki jumlah anggota yang terbatas sehingga tidak lengkap. Ketidaklengkapan basis set menghasilkan galat ketidaklengkapan (atau pemotongan) basis set (BSIE atau BSTE).

Metode Hartree-Fock, yang dibahas dalam Bab 15, mengabaikan korelasi elektron. Bab 16 ini membahas metode-metode yang menyertakan korelasi elektron. Metode-metode korelasi utama adalah interaksi konfigurasi (CI, Bagian 16.2), teori perturbasi Møller-Plesset (MP) (Bagian 16.3), metode coupled cluster (CC) (Bagian 16.4), dan teori fungsional kerapatan (DFT, Bagian 16.5).

1.1 Energi Korelasi

Ingat kembali dari Persamaan (11.16) bahwa energi korelasi molekuler didefinisikan sebagai perbedaan antara energi molekuler sejati non-relativistik dan energi non-relativistik Hartree-Fock (HF) terbatas yang dihitung dengan basis set lengkap: $E_{corr} \equiv E_{nonrel} - E_{HF}$. Untuk keadaan kelopak tertutup, fungsi gelombang HF adalah determinan Slater tunggal. Untuk beberapa keadaan kelopak terbuka [seperti beberapa keadaan tereksitasi He—Persamaan (10.44) dan (10.45)], fungsi gelombang HF mengandung lebih dari satu determinan sehingga merupakan fungsi eigen dari operator spin dan simetri yang sesuai. Meskipun fungsi gelombang HF kelopak terbuka ini mungkin memiliki lebih dari satu determinan Slater, seperti yang dicatat di Bagian 11.3, mereka hanya mengandung satu fungsi keadaan konfigurasi (CSF).

Di Bagian 11.6, keberadaan E_{corr} yang tak-nol disebabkan oleh kegagalan perhitungan HF untuk memperhitungkan korelasi instan antara gerakan elektron. Sumber E_{corr} ini disebut ****korelasi dinamis****.

Ada alasan kedua mengapa E_{HF} mungkin berbeda dari E_{nonrel} . Dalam beberapa situasi, fungsi gelombang HF determinan Slater tunggal (atau beberapa determinan CSF yang diperlukan untuk beberapa keadaan kelopak terbuka) adalah representasi yang buruk dari keadaan sistem, sehingga membuat E_{HF} menyimpang sangat jauh dari E non-relativistik yang sejati, dan membuat E_{corr} substansial. Kontribusi terhadap E_{corr} ini disebut ****korelasi statis**** (atau non-dinamis atau kuat atau nyaris-degenerasi).

Sebagai contoh, kita melihat di Bagian 13.11 bahwa fungsi gelombang determinan tunggal MO untuk H_2 memiliki probabilitas yang sama untuk suku-suku ionik dengan kedua elektron dekat dengan satu atom dan suku-suku kovalen dengan satu elektron pada setiap atom. Karena H_2 berdisosiasi menjadi dua atom H dan bukan menjadi ion, fungsi gelombang determinan tunggal secara kualitatif salah pada jarak antar-inti yang besar. Pada jarak antar-inti yang besar di H_2 , korelasi statis menjadi substansial.

Untuk memiliki fungsi gelombang yang benar secara kualitatif pada R besar, seseorang harus mengambil kombinasi linear dari determinan Slater $1\sigma_g^2$ dan determinan Slater

$1\sigma_g^+1\sigma_u^2$ [Persamaan (13.95) dengan sisi kanan dikalikan dengan fungsi spin dua-elektron antisimetris]; kontribusi determinan $1\sigma_u^2$ meningkat seiring peningkatan R .

Pada jarak antar-inti yang besar, perbedaan energi antara MO terisi tertinggi (HOMO) $1\sigma_g$ di H_2 dan MO tak-terisi terendah (LUMO) $1\sigma_u$ menjadi kecil dan menuju nol saat $R \rightarrow \infty$. Keadaan nyaris-degenerasi dari orbital terisi dan virtual ini adalah karakteristik sistem dengan korelasi statis yang substansial.

Sebagai contoh, untuk keadaan dasar atom Be, fungsi gelombang HF adalah determinan tunggal yang sesuai dengan konfigurasi elektron $1s^22s^2$. Namun, di Be, AO 2p nyaris-degenerasi dengan AO 2s, dan korelasi statisnya substansial. Untuk memiliki fungsi gelombang yang benar secara kualitatif, seseorang harus menyertakan kontribusi dari CSF ^1S dengan okupansi orbital $1s^22p^2$.

Contoh lain adalah keadaan elektronik dasar O_3 , yang hanya memiliki celah kecil antara HOMO dan LUMO. O_3 memiliki karakter biradikal yang substansial (struktur resonansi dengan elektron tak-berpasangan pada setiap atom O non-pusat dapat ditulis) dan kontribusi besar dari korelasi statis. Situasi lain yang tidak melibatkan pemutusan ikatan kovalen di mana korelasi statis penting termasuk molekul dengan ikatan rangkap dua atau tiga, senyawa logam transisi, dan sebagian besar keadaan elektronik tereksitasi.

Untuk menangani korelasi statis, seseorang mengganti determinan tunggal (atau CSF tunggal) yang digunakan dalam metode HF dengan kombinasi linear dari CSF yang memberikan kontribusi substansial terhadap fungsi gelombang. Ini menghasilkan fungsi gelombang multikonfigurasi (MC). Berbagai metode MC dibahas di bagian-bagian berikut.

1.2 Sifat-Sifat Metode

Metode aproksimasi kimia-kuantum bersifat ****variasional**** jika energi yang dihitung oleh metode tersebut tidak pernah kurang dari energi sejati dari keadaan yang dihitung. Karena energi fungsi gelombang SCF MO sama dengan integral variasional (8.1), metode SCF MO bersifat variasional. Meskipun bersifat variasional adalah sifat yang diinginkan, kita akan melihat bahwa banyak metode perhitungan yang saat ini digunakan (seperti MP, CC, DFT) tidak bersifat variasional.

Dua sifat lain yang diinginkan adalah ****ekstensivitas ukuran**** (*size extensivity*) dan ****konsistensi ukuran**** (*size consistency*). Istilah-istilah ini telah digunakan oleh berbagai orang untuk mengartikan hal-hal yang sedikit berbeda. Definisi yang diberikan di sini berasal dari I. Shavitt, Mol. Phys., 94, 3 (1998).

Sebuah metode bersifat ****ekstensif ukuran**** jika energi terhitung dari sistem yang terdiri dari n sistem identik yang tidak berinteraksi sama dengan n kali energi satu subsistem yang dihitung dengan metode yang sama, dan energi terhitung dari sistem seragam (seperti gas elektron seragam di Bagian 16.5) sebanding dengan ukuran sistem. Ekstensivitas ukuran diinginkan agar skala energi sesuai dengan meningkatnya jumlah partikel dalam sistem.

Sebuah metode bersifat ****konsisten ukuran**** jika energi terhitung dari sebuah molekul yang terdisosiasi menjadi dua atau lebih bagian yang terpisah tak-terhingga dan diperlakukan sebagai sistem tunggal sama dengan jumlah energi terhitung dari setiap bagian. Ekstensivitas ukuran dan konsistensi ukuran adalah sifat yang terkait tetapi tidak ekuivalen, dan suatu metode dapat memiliki satu sifat tetapi tidak yang lain. Konsistensi ukuran hanya berlaku pada pemisahan tak-terhingga, tetapi ekstensivitas ukuran berlaku di semua geometri.

1.3 Ekstrapolasi CBS

Prosedur umum untuk mengurangi galat pemotongan basis set adalah melakukan serangkaian perhitungan menggunakan satu metode dengan dua, tiga, atau empat basis set yang semakin besar dan mengekstrapolasi hasilnya ke nilai yang diharapkan mendekati batas basis set lengkap (CBS). Contohnya adalah ekstrapolasi yang dilakukan dengan rumus (15.23) (Soal 15.21) dan dengan rumus (15.88) (Soal 15.22) untuk memperkirakan batas HF CBS untuk H_2O .

Ketika metode seperti CC yang menyertakan korelasi digunakan, ekstrapolasi umumnya dilakukan dalam dua langkah. Pertama, seseorang melakukan perhitungan HF dengan serangkaian basis set untuk memperkirakan batas energi HF CBS E_∞^{HF} . Kemudian, seseorang melakukan serangkaian perhitungan CC dengan seri basis set yang sama dan menggunakan rumus ekstrapolasi empiris untuk memperkirakan energi korelasi CBS E_∞^{corr} . Estimasi energi molekuler CBS kemudian ditemukan sebagai $E_\infty^{HF} + E_\infty^{corr}$.

Basis set yang paling umum digunakan untuk ekstrapolasi CBS adalah basis set konsisten-korelasi (cc) seperti cc-pVnZ dan aug-cc-pVnZ (Bagian 15.4).

Metode lain untuk mengurangi galat pemotongan basis set adalah metode F12, yang memasukkan jarak antar-elektron r_{ij} ke dalam fungsi gelombang. Lihat Bagian 16.3 dan 16.4 untuk diskusi.

1.4 Notasi

Notasi yang memiliki bentuk Metode/(Basis Set) digunakan untuk menentukan metode dan basis set yang digunakan dalam perhitungan. Sebagai contoh, HF/6-31G* menunjukkan perhitungan SCF MO menggunakan basis set 6-31G*. Huruf HF menunjukkan perhitungan SCF MO apa pun dan tidak menyiratkan bahwa batas Hartree-Fock telah tercapai. Notasi CCSD(T)/CBS menunjukkan hasil yang ditemukan dengan ekstrapolasi perhitungan CCSD(T) ke batas CBS. (Metode CCSD(T) dibahas di Bagian 16.4.)

Untuk perhitungan tingkat tinggi, optimasi geometri mungkin terlalu memakan waktu, sehingga seseorang terkadang melakukan perhitungan energi titik-tunggal tingkat tinggi pada geometri kesetimbangan yang ditemukan dari perhitungan tingkat rendah. Notasi CCSD(T)/cc-pVQZ//HF/6-31G* menunjukkan perhitungan energi titik-tunggal yang dilakukan dengan metode CCSD(T) tingkat tinggi dan basis set cc-pVQZ pada geometri kesetimbangan yang ditemukan oleh optimasi geometri HF/6-31G*.

1.5 Set Data Uji

Banyak set data eksperimental dan perhitungan tingkat tinggi telah dikompilasi untuk digunakan dalam menguji kinerja metode kimia-kuantum. Set data uji G3/05 yang berisi data termokimia eksperimental akurat terdiri dari 270 entalpi pembentukan, 105 energi ionisasi, 63 afinitas elektron, 10 afinitas proton, dan 6 energi dimerisasi dari dimer berikatan hidrogen. Set G3/05 tidak mencakup senyawa logam transisi.

Interaksi non-kovalen seperti ikatan hidrogen dan gaya dispersi (London) penting dalam menentukan struktur biomolekul. Set data uji S66 dirancang untuk menguji akurasi metode yang digunakan dalam perhitungan biomolekul. S66 berisi energi pengikatan kesetimbangan dari 66 kompleks molekuler terikat non-kovalen yang dibagi menjadi tiga kategori: kompleks berikatan hidrogen (misalnya, dimer air), kompleks yang didominasi dispersi (misalnya, dimer benzena), dan kompleks yang terikat oleh campuran dispersi dan interaksi elektrostatik (misalnya, kompleks air dan benzena).

Database GMTKN30 (database termokimia, kinetika, dan interaksi non-kovalen gugus utama umum) adalah kumpulan dari 30 database energi atomisasi eksperimental dan *ab initio* tingkat tinggi, potensial ionisasi, afinitas elektron, ketinggian penghalang reaksi, energi reaksi, perbedaan energi antara konformer, energi isomerisasi, energi interaksi non-kovalen, ... dan berisi 841 nilai energi relatif.

2 Interaksi Konfigurasi

Untuk mengatasi kekurangan fungsi gelombang Hartree-Fock (misalnya, perilaku yang tidak tepat saat jarak antar-inti menuju tak-hingga dan energi disosiasi yang sangat tidak akurat), seseorang dapat memperkenalkan interaksi konfigurasi (CI), sehingga melampaui aproksimasi Hartree-Fock.

Ingat kembali (Bagian 11.3) bahwa dalam perhitungan CI molekuler, seseorang memulai dengan satu set fungsi basis χ_i , melakukan perhitungan SCF MO untuk menemukan MO SCF terisi dan virtual (tak-terisi), menggunakan MO ini untuk membentuk fungsi (keadaan) konfigurasi (CSF) Φ_i , menulis fungsi gelombang molekuler ψ sebagai kombinasi linear $\sum_i b_i \Phi_i$ dari CSF, dan menggunakan metode variasi untuk menemukan b_i .

Jumlah MO yang dihasilkan sama dengan jumlah fungsi basis yang digunakan. Setiap CSF adalah kombinasi linear dari satu hingga beberapa determinan Slater, merupakan fungsi eigen dari operator spin $\hat{S}^2$ dan $\hat{S}_z$, dan memenuhi persyaratan simetri spasial molekul.

Fungsi-fungsi konfigurasi dalam perhitungan CI diklasifikasikan sebagai tereksitasi tunggal, tereksitasi ganda, tereksitasi tiga kali, ..., sesuai dengan apakah 1, 2, 3, ... elektron dieksitasi dari orbital terisi ke orbital tak-terisi (virtual).

Dalam ekspansi CI $\psi = \sum_i b_i \Phi_i$, seseorang hanya menyertakan fungsi konfigurasi yang memiliki sifat simetri (nilai eigen simetri) yang sama dengan keadaan yang sedang diaproksimasi oleh ekspansi tersebut.

Jumlah fungsi konfigurasi yang mungkin dengan simetri yang tepat meningkat sangat cepat seiring dengan meningkatnya jumlah elektron dan jumlah fungsi basis. Perhitungan CI yang mencakup semua fungsi konfigurasi yang mungkin dengan simetri yang tepat disebut perhitungan ****CI penuh**** (*full CI*). Karena jumlah fungsi konfigurasi yang sangat besar, perhitungan CI penuh tidak mungkin dilakukan kecuali untuk molekul kecil (n kecil) dan basis set yang agak kecil (b kecil).

Dalam kebanyakan perhitungan, seseorang biasanya membuat aproksimasi dengan hanya menyertakan fungsi konfigurasi yang melibatkan eksitasi elektron kelopak-valensi. Penghilangan eksitasi elektron kelopak-dalam (inti) disebut ****aproksimasi inti-beku**** (*frozen-core*, FC).

Karena perhitungan CI penuh tidak dapat dilakukan untuk molekul berukuran sedang dan besar, seseorang harus memutuskan jenis fungsi konfigurasi mana yang kemungkinan besar memberikan kontribusi terbesar pada ψ , dan hanya menyertakan ini. Kita mengharapkan fungsi konfigurasi yang tidak tereksitasi (fungsi gelombang SCF MO) memberikan kontribusi terbesar.

Orang menemukan bahwa koreksi orde pertama terhadap fungsi gelombang (Hartree-Fock) yang tidak terganggu dari keadaan kelopak tertutup hanya berisi fungsi konfigurasi tereksitasi ganda. Jadi kita mengharapkan koreksi terpenting untuk fungsi gelombang Hartree-Fock berasal dari fungsi konfigurasi tereksitasi ganda.

Meskipun fungsi konfigurasi tereksitasi tunggal kurang penting daripada eksitasi ganda dalam mempengaruhi fungsi gelombang, ternyata eksitasi tunggal memiliki efek signifikan

pada sifat-sifat satu-elektron (misalnya, momen dipol). Oleh karena itu, seseorang biasanya menyertakan eksitasi tunggal dalam perhitungan CI, dan jenis perhitungan CI yang paling umum (ditetapkan sebagai **CISD** atau CI-SD atau SDCl) mencakup fungsi konfigurasi tereksitasi tunggal dan ganda.

CISD memiliki kelemahan serius. Persentase energi korelasi basis set yang diperoleh CISD menurun seiring dengan meningkatnya ukuran molekul. Cacat terkait adalah bahwa perhitungan CISD **tidak ekstensif ukuran maupun konsisten ukuran**. Karena fungsi gelombang CISD adalah fungsi variasi, teorema variasi menjamin bahwa energi CISD tidak bisa kurang dari energi sejati. Oleh karena itu, metode CISD bersifat **variasional**.

Teori menunjukkan bahwa setelah eksitasi ganda, eksitasi kuadrupel (empat kali) adalah yang paling penting berikutnya. CI dengan penyertaan eksitasi tunggal, ganda, tiga kali, dan empat kali (CI-SDTQ) memberikan lebih dari 99

Rumus perkiraan yang dikemukakan oleh Davidson sering digunakan untuk memperkirakan kontribusi energi ΔE_Q karena eksitasi kuadrupel:

$$\Delta E_Q \approx (1 - a_0^2)(E_{CI-SD} - E_{SCF})$$

di mana a_0 adalah koefisien fungsi SCF Φ_0 dalam ekspansi CI yang dinormalisasi $\psi = \sum_i a_i \Phi_i$, dan E_{CI-SD} serta E_{SCF} adalah energi CI-SD dan SCF yang dihitung dengan basis set tersebut. Penggunaan koreksi Davidson mengurangi galat konsistensi ukuran.

2.1 Metode MCSCF

Dalam metode **multiconfiguration SCF (MCSCF)**, seseorang menulis fungsi gelombang molekuler sebagai kombinasi linear dari CSF Φ_i dan memvariasikan tidak hanya koefisien ekspansi b_i dalam $\psi = \sum_i b_i \Phi_i$ tetapi juga bentuk orbital molekuler dalam CSF. Orbital-orbital divariasikan dengan memvariasikan koefisien ekspansi c_{ri} yang menghubungkan MO ϕ_i dengan fungsi basis χ_r . Dengan mengoptimalkan orbital, seseorang bisa mendapatkan hasil yang baik dengan menyertakan CSF yang relatif sedikit.

Jenis metode MCSCF yang paling umum digunakan adalah metode **complete active space SCF (CASSCF atau CAS)**. Di sini, seseorang membagi orbital dalam CSF menjadi orbital tidak-aktif dan orbital aktif. Orbital tidak-aktif tetap terisi penuh dalam semua CSF. Elektron yang tidak berada di orbital tidak-aktif disebut elektron aktif. Seseorang menulis fungsi gelombang sebagai kombinasi linear dari semua CSF Φ_i yang dapat dibentuk dengan mendistribusikan elektron aktif di antara orbital aktif dengan semua cara yang mungkin dan yang memiliki spin dan simetri yang sama dengan keadaan yang akan dirawat. Seseorang kemudian melakukan perhitungan MCSCF untuk menemukan koefisien c_{ri} dan b_i yang optimal.

2.2 Metode MRCI

Metode yang banyak digunakan yang menggabungkan metode MCSCF dan CI konvensional adalah metode **multireference CI (MRCI)**. Dalam metode CI konvensional (atau referensi-tunggal), seseorang memulai dengan fungsi gelombang SCF Φ_1 (yang disebut fungsi referensi) dan memindahkan elektron dari orbital terisi Φ_1 ke orbital virtual SCF untuk menghasilkan CSF $\Phi_2, \Phi_3, \dots$ dan seseorang menulis fungsi gelombang sebagai $\psi = \sum_i b_i \Phi_i$.

Dalam metode MRCI, seseorang pertama-tama melakukan perhitungan MCSCF untuk menghasilkan fungsi gelombang yang merupakan kombinasi linear dari beberapa CSF

$\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m$ dengan orbital yang dioptimalkan dan yang memiliki perilaku yang tepat untuk semua konfigurasi inti. Seseorang kemudian mengambil fungsi MCSCF ini dan memindahkan elektron keluar dari orbital terisi CSF $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m$ (disebut CSF referensi) ke orbital virtual untuk menghasilkan CSF lebih lanjut $\Phi_{m+1}, \dots, \Phi_n$. Paling umum, seseorang melakukan perhitungan CISD dimulai dengan fungsi MCSCF, menghasilkan perhitungan MR-CISD atau MRSDCI.

2.3 Metode CI-Singles (CIS)

Metode **CI-singles (CIS)** (juga disebut aproksimasi Tamm-Dancoff) adalah prosedur komputasi sederhana yang sering digunakan untuk menangani keadaan tereksitasi. Fungsi gelombang CIS untuk beberapa keadaan tereksitasi terendah dari sebuah molekul dihitung sebagai berikut. Geometri molekuler tetap dipilih. Fungsi gelombang SCF MO keadaan dasar determinan-tunggal Φ_0 dihitung. Ini juga menghasilkan satu set orbital tak-terisi (virtual). Seseorang membentuk fungsi variasi linear CIS $\psi_{CIS} = \sum_a \sum_i c_{ia} \psi_i^a$, di mana ψ_i^a adalah determinan Slater tereksitasi tunggal. Persamaan metode variasi linear digunakan untuk menemukan beberapa akar terendah dari persamaan sekuler. Setiap akar ini adalah aproksimasi energi dari keadaan elektronik tereksitasi pada geometri molekuler tetap yang dipilih. Perbedaan antara energi keadaan tereksitasi dan energi keadaan dasar Φ_0 disebut energi eksitasi vertikal. Prediksi CIS tentang energi eksitasi vertikal secara semikuantitatif benar, tetapi tidak memiliki akurasi tinggi.

3 Teori Perturbasi Møller-Plesset (MP)

Pada tahun 1934, Møller dan Plesset mengusulkan perlakuan perturbasi pada atom dan molekul di mana fungsi gelombang yang tidak terganggu adalah fungsi Hartree-Fock. Bentuk MBPT (teori perturbasi banyak-tubuh) ini disebut teori perturbasi Møller-Plesset (MP).

Hamiltonian MP yang tidak terganggu diambil sebagai jumlah dari operator Fock satu-elektron $\hat{f}(m)$:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$$

Fungsi gelombang Hartree-Fock keadaan dasar Φ_0 adalah determinan Slater $|u_1 u_2 \dots u_n|$ dari spin-orbital. Φ_0 adalah fungsi eigen dari $\hat{H}^0$ dengan nilai eigen ini:

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \epsilon_m \right) \Phi_0 = E^{(0)} \Phi_0$$

Fungsi gelombang Hartree-Fock keadaan dasar Φ_0 adalah salah satu fungsi gelombang orde-nol. Fungsi-fungsi gelombang orde-nol lainnya adalah semua determinan Slater yang mungkin terbentuk menggunakan n dari jumlah tak-terhingga spin-orbital yang mungkin.

Perturbasi $\hat{H}'$ adalah perbedaan antara Hamiltonian elektronik molekuler sejati $\hat{H}$ dan $\hat{H}^0$; $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$.

$$\hat{H}' = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)]$$

Koreksi orde-pertama MP $E_0^{(1)}$ terhadap energi keadaan dasar adalah $E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$. Kita memiliki:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF}$$

Untuk memperbaiki energi Hartree-Fock, kita harus menemukan koreksi energi orde-kedua $E_0^{(2)}$. Dari (9.35),

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}}$$

Ditemukan bahwa $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ lenyap untuk semua $\psi_s^{(0)}$ yang tereksitasi tunggal, tiga kali, atau lebih tinggi. Oleh karena itu, kita hanya perlu mempertimbangkan $\psi_s^{(0)}$ yang tereksitasi ganda untuk menemukan $E_0^{(2)}$.

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

di mana n adalah jumlah elektron dan

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \iint u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Mengambil energi molekuler sebagai $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$ menghasilkan perhitungan yang disebut ****MP2**** atau MBPT(2).

Perhitungan MP yang menyertakan koreksi energi hingga $E^{(3)}$ disebut ****MP3****, dan yang menyertakan koreksi hingga $E^{(4)}$ disebut ****MP4****. Dalam perhitungan MP4, evaluasi suku-suku yang melibatkan determinan tereksitasi tiga kali sangat memakan waktu, sehingga suku-suku ini terkadang diabaikan, menghasilkan aproksimasi MP4 yang disebut MP4(SDQ).

Perhitungan MP2 jauh lebih cepat daripada perhitungan CI. Selain efisiensi komputasinya, perhitungan MP yang dipotong pada orde apa pun dapat ditunjukkan bersifat ****ekstensif ukuran****. Namun, perhitungan MP ****tidak variasional**** dan dapat menghasilkan energi di bawah energi sejati. Saat ini, ekstensivitas ukuran dipandang lebih penting daripada variasional.

Studi tentang konvergensi deret perturbasi MP menemukan bahwa untuk basis set cc-pVDZ, deret biasanya konvergen, tetapi ketika basis set ditambah dengan fungsi difus, deret MP sering divergen. Keraguan ini memunculkan pertanyaan tentang penggunaan teori perturbasi MP di luar MP2. Namun, metode MP2 masih sangat banyak digunakan.

3.1 Metode MP2-R12 dan MP2-F12

Tujuan dari metode MP2-R12 adalah untuk secara esensial menghilangkan galat pemotongan basis set dan memberikan nilai $E_0^{(2)}$ yang mendekati nilai yang akan diperoleh dengan basis set lengkap. Metode MP2-R12 memasukkan suku-suku tambahan berbentuk $c_{ij} r_{ij} \Phi_0$ untuk semua pasangan elektron, di mana r_{ij} adalah jarak antara elektron i dan j . Ketika r_{ij} diganti dalam fungsi gelombang dengan $\exp(-\gamma r_{ij})$, di mana γ adalah konstanta, hasil yang sangat dekat dengan batas basis set lengkap MP2 diperoleh. Metode ini disebut ****MP2-F12****.

3.2 Metode CASPT2

Metode MP menerapkan teori perturbasi ke fungsi gelombang orde-nol (fungsi referensi) yang merupakan determinan Slater tunggal. Alih-alih memulai dengan fungsi gelombang SCF, seseorang dapat memulai dengan fungsi gelombang MCSCF (Bagian 16.2) sebagai fungsi orde-nol dan menerapkan teori perturbasi. Fungsi MCSCF yang paling umum digunakan untuk tujuan ini adalah fungsi gelombang CASSCF. Penyertaan koreksi energi hingga $E^{(2)}$ menghasilkan metode **CASPT2** (*complete active space second-order perturbation theory*).

4 Metode Coupled-Cluster (CC)

Persamaan fundamental dalam teori CC adalah

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$$

di mana ψ adalah fungsi gelombang elektronik molekuler keadaan dasar non-relativistik yang eksak, Φ_0 adalah fungsi gelombang Hartree-Fock keadaan dasar yang dinormalisasi, operator $e^{\hat{T}}$ didefinisikan oleh ekspansi deret-Taylor

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}$$

dan operator cluster $\hat{T}$ adalah

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n$$

di mana n adalah jumlah elektron dan operator $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$ adalah operator eksitasi satu-partikel, dua-partikel, dst.

$$\hat{T}_1 \Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a, \quad \hat{T}_2 \Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

di mana t_i^a dan t_{ij}^{ab} adalah koefisien (disebut amplitudo) yang akan ditentukan.

Untuk menerapkan metode CC, dua aproksimasi dibuat. Pertama, basis set terbatas digunakan. Kedua, operator $\hat{T}$ dipotong. Teori menunjukkan bahwa kontribusi terpenting untuk $\hat{T}$ dibuat oleh $\hat{T}_2$. Aproksimasi $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ memberikan metode **Coupled-Cluster Doubles (CCD)**.

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 = (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots) \Phi_0$$

Fungsi gelombang ψ_{CCD} mengandung determinan dengan substitusi ganda, kuadrupel, hekstupel, dan seterusnya.

Langkah selanjutnya dalam memperbaiki metode CCD adalah menyertakan operator $\hat{T}_1$ dan mengambil $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$; ini memberikan metode **CC Singles and Doubles (CCSD)**. Dengan $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ seseorang memperoleh metode **CC Singles, Doubles, and Triples (CCSDT)**.

Perhitungan CCSDT memberikan hasil yang sangat akurat tetapi sangat menuntut secara komputasi. Bentuk aproksimasi yang paling banyak digunakan adalah **CCSD(T)**,

yaitu coupled cluster dengan penyertaan eksitasi tunggal dan ganda dan penyertaan perturbatif dari eksitasi tiga kali.

Metode CCD, CCSD, CCSD(T), dan CCSDT bersifat ****ekstensif ukuran**** tetapi ****tidak variasional****.

Metode CCSD(T) "secara luas dianggap sebagai metode praktis paling akurat yang tersedia" dan sering disebut "standar emas" (*gold standard*) untuk menangani keadaan dasar molekul kelopak-tertutup berukuran kecil atau sedang di dekat geometri kesetimbangannya.

5 Teori Fungsional Kerapatan (DFT)

5.1 Teorema Hohenberg-Kohn

Pada tahun 1964, Pierre Hohenberg dan Walter Kohn membuktikan bahwa untuk molekul dengan keadaan dasar non-degenerasi, energi molekuler keadaan dasar, fungsi gelombang, dan semua sifat elektronik molekuler lainnya secara unik ditentukan oleh ****kerapatan probabilitas elektron keadaan dasar $\rho_0(x, y, z)$ ****, sebuah fungsi yang hanya bergantung pada tiga variabel. Seseorang mengatakan bahwa energi elektronik keadaan dasar E_0 adalah ****fungsional**** dari ρ_0 dan menulis $E_0 = E_0[\rho_0]$. Teori Fungsional Kerapatan (DFT) mencoba menghitung E_0 dan sifat-sifat molekuler keadaan dasar lainnya dari kerapatan elektron keadaan dasar ρ_0 .

Energi elektronik keadaan dasar E_0 adalah fungsional dari $\rho_0(r)$, yang kita tulis sebagai $E_0 = E_v[\rho_0]$.

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0]$$

di mana $v(r)$ adalah potensial eksternal (tarikan inti) dan $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ adalah fungsional universal (tidak bergantung pada potensial eksternal) yang tidak diketahui.

Hohenberg dan Kohn juga membuktikan ****teorema variasional****: untuk setiap fungsi kerapatan percobaan $\rho_{tr}(r)$ yang memenuhi $\int \rho_{tr}(r)dr = n$ dan $\rho_{tr}(r) \geq 0$, berlaku ketidaksetaraan berikut: $E_0 \leq E_v[\rho_{tr}]$. Kerapatan elektron keadaan dasar yang sejati meminimalkan fungsional energi $E_v[\rho_{tr}]$.

5.2 Metode Kohn-Sham (KS)

Pada tahun 1965, Kohn dan Sham merancang metode praktis untuk menemukan ρ_0 dan E_0 . Mereka mempertimbangkan sistem referensi fiktif (non-interaksi) dari n elektron yang tidak berinteraksi yang masing-masing mengalami fungsi energi potensial eksternal yang sama $v_s(r_i)$, di mana $v_s(r_i)$ sedemikian rupa sehingga membuat kerapatan probabilitas elektron keadaan dasar $\rho_s(r)$ dari sistem referensi sama dengan kerapatan elektron keadaan dasar $\rho_0(r)$ yang eksak dari molekul; $\rho_s(r) = \rho_0(r)$.

Hamiltonian sistem referensi adalah $\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n [-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(r_i)] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS}$. Fungsi gelombang keadaan dasar $\psi_{s,0}$ dari sistem referensi adalah determinan Slater dari spin-orbital Kohn-Sham u_i^{KS} terendah, di mana bagian spasial $\theta_i^{KS}(r_i)$ adalah fungsi eigen dari operator satu-elektron $\hat{h}_i^{KS}$:

$$\hat{h}_i^{KS}\theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}$$

Kerapatan elektron diberikan oleh $\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$.

Energi keadaan dasar E_0 ditulis sebagai:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

di mana $\bar{T}_s[\rho]$ adalah energi kinetik sistem non-interaksi, suku ketiga adalah tolakan elektrostatik klasik dari awan muatan ρ , dan $E_{xc}[\rho]$ adalah **fungsional energi tukar-korelasi** (*exchange-correlation*). $E_{xc}[\rho]$ adalah satu-satunya bagian yang tidak diketahui dan harus diaproksimasi.

Dengan meminimalkan fungsional energi ini sehubungan dengan orbital KS, sambil menjaga orbital tetap ortonormal, menghasilkan **persamaan Kohn-Sham**:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1)$$

di mana **potensial tukar-korelasi** v_{xc} adalah turunan fungsional dari E_{xc} :

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Metode KS adalah prosedur SCF. Seseorang memulai dengan tebakan untuk ρ , menghitung v_{xc} , menyelesaikan persamaan KS untuk mendapatkan orbital θ_i^{KS} , lalu menghitung ρ baru dari orbital-orbital ini, dan mengulanginya hingga konvergen.

5.3 Aproksimasi Fungsional E_{xc}

Kunci keberhasilan DFT terletak pada aproksimasi E_{xc} .

- **Local Density Approximation (LDA)**: Fungsional E_{xc} diasumsikan hanya bergantung pada nilai kerapatan elektron $\rho(r)$ di setiap titik r .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr$$

di mana $\epsilon_{xc}(\rho)$ adalah energi tukar-korelasi per elektron dalam gas elektron seragam (homogen) dengan kerapatan ρ . Ini sering disebut LSDA (Local Spin-Density Approximation) ketika spin α dan β diperlakukan secara terpisah (ρ^{α} dan ρ^{β}).

- **Generalized-Gradient Approximation (GGA)**: Memperbaiki LDA dengan menyertakan ketergantungan pada gradien (turunan pertama) dari kerapatan elektron, $\nabla \rho$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] = \int f(\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}, \nabla \rho^{\alpha}, \nabla \rho^{\beta}) dr$$

Contoh fungsional GGA populer termasuk B88 (Becke 1988) untuk pertukaran dan LYP (Lee-Yang-Parr) atau P86/PW91 (Perdew dkk.) untuk korelasi. Kombinasi BLYP adalah contoh umum.

- **Meta-GGA (mGGA)**: Melangkah lebih jauh dengan menyertakan turunan kedua dari kerapatan ($\nabla^2 \rho$) dan/atau kerapatan energi-kinetik τ .

$$\tau_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{terisi}} |\nabla \theta_{i\sigma}^{KS}|^2$$

Contohnya adalah fungsional TPSS.

- **Fungsional Hibrida:** Mencampurkan sebagian dari energi pertukaran eksak (Hartree-Fock), E_x^{exact} , yang dihitung menggunakan orbital Kohn-Sham, dengan fungsional pertukaran dan korelasi GGA atau mGGA. Fungsional hibrida yang paling populer adalah **B3LYP**:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{\text{exact}} + a_x\Delta E_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}$$

dengan $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, dan $a_c = 0.81$. Fungsional hibrida lain seperti PBE0 (25% pertukaran eksak) juga banyak digunakan.

- **Fungsional Hibrida-Ganda (Double-Hybrid):** Mencampurkan pertukaran eksak (seperti hibrida) dan juga menyertakan sebagian dari energi korelasi orde-kedua (MP2) yang dihitung menggunakan orbital dan nilai eigen KS. Contohnya adalah B2-PLYP.

5.4 Koreksi Dispersi

Kelemahan utama dari kebanyakan fungsional (terutama hingga tingkat hibrida) adalah kegagalan mereka untuk mendeskripsikan interaksi dispersi (gaya London) jarak-jauh. Metode modern sering menambahkan koreksi dispersi empiris, yang dilambangkan sebagai DFT-D (misalnya, B3LYP-D3).

5.5 Keadaan Tereksitasi

DFT pada dasarnya adalah teori keadaan dasar. Namun, **Time-Dependent DFT (TD-DFT)***, khususnya dalam formulasi respons-linear (LR-TDDFT), telah menjadi metode yang sangat populer dan efisien secara komputasi untuk menghitung energi eksitasi vertikal (yaitu, spektra UV-Vis).

6 Metode Komposit untuk Perhitungan Energi

Tujuan dari metode komposit adalah untuk mencapai "akurasi kimiawi" (≈ 1 kkal/mol) dengan biaya komputasi yang lebih rendah daripada metode tingkat tinggi (seperti CCSD(T)/CBS) dengan menggabungkan serangkaian perhitungan *ab initio* dan terkadang koreksi empiris.

- **Metode Gaussian-n (Gn):** Serangkaian metode (G1, G2, G3, G4) yang dikembangkan oleh Pople dkk. G3, sebagai contoh, menggunakan geometri MP2/6-31G* dan serangkaian perhitungan energi titik-tunggal (MP4, QCISD(T)) dengan basis set yang berbeda, yang digabungkan dan ditambahkan koreksi empiris tingkat-tinggi (HLC) untuk memperkirakan energi QCISD(T) dengan basis set besar. G4 adalah perbaikan lebih lanjut yang menggunakan geometri B3LYP dan perhitungan CCSD(T).
- **Metode CBS:** Metode Complete Basis Set (misalnya, CBS-Q, CBS-QB3) oleh Petersson dkk., yang menggunakan prosedur ekstrapolasi untuk memperkirakan batas basis set lengkap.
- **Metode Wn:** Metode Weizmann (W1, W2, W3, W4) oleh Martin dkk., adalah metode non-empiris berakurasi sangat tinggi yang dirancang untuk mencapai akurasi

sub-kkal/mol. Metode ini melibatkan perhitungan CC hingga CCSDTQ dan ekstrapolasi CBS, serta koreksi relativistik dan koreksi non-Born-Oppenheimer. Metode ini terbatas pada molekul yang sangat kecil.

7 Metode Diffusion Quantum Monte Carlo (DQMC)

Metode Quantum Monte Carlo (QMC) menggunakan proses acak (Monte Carlo) untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger. Metode DQMC paling umum digunakan untuk perhitungan molekuler.

Metode ini memetakan persamaan Schrödinger dalam "waktu imajiner" ($\tau = it/\hbar$) ke persamaan yang mirip dengan persamaan difusi Fick dalam ruang 3n-dimensi (untuk n elektron), ditambah suku reaksi orde pertama. Proses ini disimulasikan di komputer dengan menggunakan sejumlah besar "pejalan" (walker) yang bergerak secara acak.

Masalah utama adalah persyaratan antisimetri (prinsip Pauli), yang menciptakan "permukaan nodal" (di mana $\psi = 0$) dalam fungsi gelombang. Dalam metode **Fixed-Node (FN) DQMC**, lokasi nodus-nodus ini "dibekukan" menggunakan fungsi gelombang aproksimasi (misalnya, dari perhitungan HF atau DFT). Ini memasukkan galat (galat nodus), tetapi metode ini bersifat variasional. FN-DQMC telah memberikan hasil yang sangat akurat untuk banyak sistem dan dapat diskalakan dengan baik di komputer paralel.

8 Interaksi Non-Kovalen

Interaksi non-kovalen, terutama ikatan hidrogen dan interaksi dispersi, sangat penting dalam biomolekul seperti protein dan DNA.

8.1 Basis-Set Superposition Error (BSSE)

Saat menghitung energi interaksi (misalnya, energi dimerisasi $\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B$), timbul galat yang disebut **Basis-Set Superposition Error (BSSE)**. Dalam perhitungan dimer E_{AB} , monomer A "meminjam" fungsi basis dari monomer B, dan sebaliknya, sehingga secara artifisial menurunkan energi dimer. Hal ini tidak terjadi pada perhitungan monomer E_A dan E_B yang terisolasi.

Metode yang paling umum untuk mengoreksi BSSE adalah prosedur **counterpoise (CP)** oleh Boys dan Bernardi. Energi monomer dihitung ulang menggunakan basis set dimer penuh (dengan "ghost orbitals" di lokasi atom monomer lainnya).

$$\Delta E_{CP-corrected} = \Delta E + \Delta \epsilon_{CP}$$

$$\Delta \epsilon_{CP} = [E(A)_a - E(A)_{ab}] + [E(B)_b - E(B)_{ab}]$$

(Catatan: Teks sumber memiliki notasi yang sedikit berbeda dan tampaknya mendefinisikan $\Delta \epsilon$ dan $\Delta \epsilon_{CP}$ secara terpisah, tetapi tujuannya sama).

Perhitungan akurat menunjukkan bahwa interaksi tumpukan (stacking) (dispersi) antarpasangan basa di DNA memberikan kontribusi stabilisasi yang sebanding atau bahkan lebih besar daripada ikatan hidrogen.

9 Konstanta Perisai (Shielding) NMR

Perhitungan pergeseran kimia NMR melibatkan konstanta perisai magnetik (σ). Medan magnet eksternal B diperlakukan sebagai perturbasi. Masalah "gauge" (pilihan asal untuk potensial vektor A) harus diatasi. Metode yang paling banyak digunakan adalah ****Gauge-Including Atomic Orbital (GIAO)****.

Pergeseran kimia δ_i (dalam ppm) didefinisikan relatif terhadap standar (misalnya, TMS):

$$\delta_i \equiv 10^6(\sigma_{ref} - \sigma_i) = \sigma_{ref}^{ppm} - \sigma_i^{ppm}$$

Nilai yang teramati adalah rata-rata isotropik $\sigma_{iso} = (\sigma^{xx} + \sigma^{yy} + \sigma^{zz})/3$.

Perhitungan HF tidak dapat diandalkan untuk perisai. DFT (misalnya, B3LYP) adalah metode yang paling umum digunakan dan memberikan hasil yang baik, terutama dengan basis set yang cukup besar. MP2 memberikan hasil yang lebih baik tetapi lebih mahal.

Akurasi dapat sangat ditingkatkan dengan ****penskalaan empiris****. Seseorang menghitung nilai σ_{calc} untuk satu set besar senyawa yang diketahui dan memplotnya terhadap δ_{exp} . Hubungan linear yang dihasilkan ($\sigma_{calc} = m\delta_{exp} + b$) kemudian digunakan untuk mengonversi σ_{calc} di masa depan menjadi $\delta_{pred} = (\sigma_{calc} - b)/m$.

10 Metode Fragmentasi

Untuk menangani molekul yang sangat besar (protein, material), metode fragmentasi memecah molekul besar menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil. Perhitungan dilakukan pada setiap fragmen (seringkali dengan mempertimbangkan medan elektrostatis dari sisa molekul), dan hasilnya kemudian digabungkan untuk memprediksi sifat-sifat keseluruhan molekul. Metode ini sangat cocok untuk komputasi paralel.

11 Efek Relativistik

Untuk atom dengan nomor atom tinggi (Z tinggi), elektron kelopak-dalam bergerak dengan kecepatan yang signifikan dari kecepatan cahaya ($v_{1s} \approx Zc/137$). Efek relativistik menyebabkan kontraksi orbital s dan p (karena peningkatan massa relativistik) dan ekspansi orbital d dan f (karena perisai yang lebih efektif dari orbital s/p yang berkontraksi).

Perhitungan relativistik penuh (menggunakan persamaan Dirac, misal, metode Dirac-Fock) sangat mahal. Pendekatan yang umum adalah menggunakan ****Relativistic Effective Core Potentials (RECP)**** atau pseudopotensial. Dalam pendekatan ini, elektron inti (di mana efek relativistik paling kuat) digantikan oleh potensial efektif, dan hanya elektron valensi yang diperlakukan secara eksplisit (biasanya secara non-relativistik). RECP memasukkan efek relativistik (dan efek inti lainnya) secara implisit ke dalam potensial tersebut. Efek relativistik sangat penting untuk molekul yang mengandung atom berat (misalnya, Au, Pb, U) dan dapat secara drastis mengubah panjang ikatan, energi disosiasi, dan sifat-sifat lainnya.

12 Perlakuan Valence-Bond (VB) pada Molekul Poliatomik

Metode VB dimulai dengan atom-atom dan memasangkan elektron-elektron tak-berpasangan untuk membentuk ikatan kimia. Setiap skema pemasangan (struktur) menghasilkan fungsi VB, dan fungsi gelombang molekuler adalah kombinasi linear (hibrida resonansi) dari semua struktur ini.

12.1 Air (H_2O)

Konfigurasi keadaan dasar O ($1s^2 2s^2 2p^4$) memiliki dua elektron tak-berpasangan di $O2p_y$ dan $O2p_z$. Ini dipasangkan dengan $H_1 1s$ dan $H_2 1s$. Ada beberapa cara untuk memasangkannya ini (kovalen dan ionik). Struktur kovalen utama (ikatan O-H1, O-H2) memprediksi sudut ikatan 90° (sudut antara AO p), yang berbeda dari sudut teramati 104.5° . Perbedaan ini dijelaskan dengan menyertakan struktur ionik (yang sangat penting karena perbedaan elektronegativitas O-H) dan hibridisasi (pencampuran $O2s$).

12.2 Metana (CH_4)

Untuk menjelaskan tetravalensi karbon, promosi $2s \rightarrow 2p$ diasumsikan, menghasilkan konfigurasi $1s^2 2s^1 2p^3$. Untuk membentuk empat ikatan ekuivalen, Pauling mengusulkan **hibridisasi sp^3 **:

$$\begin{aligned} te_1 &= \frac{1}{2}(C2s + C2p_x + C2p_y + C2p_z) \\ te_2 &= \frac{1}{2}(C2s + C2p_x - C2p_y - C2p_z) \\ te_3 &= \frac{1}{2}(C2s - C2p_x + C2p_y - C2p_z) \\ te_4 &= \frac{1}{2}(C2s - C2p_x - C2p_y - C2p_z) \end{aligned}$$

Struktur VB "pasangan-sempurna" (*perfect-pairing*) kemudian dibentuk dengan memasangkan setiap orbital te_i dengan orbital $H_i 1s$. Anehnya, perhitungan VB modern menunjukkan bahwa struktur ionik (misalnya, C^+H^- dan C^-H^+) memiliki kontribusi yang sangat besar terhadap fungsi gelombang, terkadang bahkan lebih besar dari struktur pasangan-sempurna.

12.3 Benzena (C_6H_6)

Untuk elektron π , ada 5 struktur kovalen kanonis (non-crossing) menurut aturan Rumer: dua struktur Kekulé dan tiga struktur Dewar. Fungsi gelombang VB adalah kombinasi linear dari ini (ditambah banyak struktur ionik). Energi yang diperoleh dari kombinasi ini lebih rendah daripada energi satu struktur Kekulé saja; perbedaan ini disebut "energi resonansi".

13 Metode GVB, VBSCF, dan BOVB

Metode VB klasik menggunakan AO yang dioptimalkan untuk atom. Metode VB modern mengoptimalkan orbital di dalam molekul.

- **Generalized Valence-Bond (GVB):** Dikembangkan oleh Goddard dkk. Untuk setiap pasangan elektron (ikatan), GVB menggunakan *dua* orbital (alih-alih satu MO), f dan g . Untuk H_2 , fungsi spasialnya adalah $f(1)g(2) + f(2)g(1)$. Orbital f dan g dioptimalkan secara variasional. Pada $R \rightarrow \infty$, $f \rightarrow 1s_a$ dan $g \rightarrow 1s_b$, sehingga GVB berdisosiasi dengan benar. Metode ini juga disebut GVB-PP (Perfect-Pairing).
- **VBSCF:** Menulis ψ sebagai kombinasi linear dari struktur VB (kovalen dan ionik) dan secara bersamaan mengoptimalkan koefisien c_i dan orbital-orbital di dalam struktur tersebut.
- **Breathing-Orbital VB (BOVB):** Mirip dengan VBSCF, tetapi orbital-orbital tetap terlokalisasi pada atom individual, dan yang terpenting, setiap struktur VB diizinkan memiliki set orbital optimalnya sendiri (orbital "bernapas" untuk menyesuaikan diri dengan struktur).

14 Reaksi Kimia

Jalur reaksi kimia ditentukan oleh **Permukaan Energi Potensial (PES)**^{**}, $U(q_\alpha)$.

- **Titik Stasioner:** Titik-titik di mana gradien energi nol ($\nabla U = 0$).
- **Minimum Lokal:** Semua frekuensi vibrasi (nilai eigen Hessian) adalah nyata dan positif. Ini sesuai dengan reaktan, produk, atau zat antara (intermediet).
- **Keadaan Transisi (TS):** Titik pelana orde pertama. Tepat satu frekuensi vibrasi imajiner (satu nilai eigen Hessian negatif). Ini adalah titik energi maksimum di sepanjang jalur energi minimum (MEP).
- **Intrinsic Reaction Coordinate (IRC):** Jalur energi minimum yang menghubungkan keadaan transisi ke reaktan dan produk.

Perhitungan HF seringkali tidak akurat untuk ketinggian penghalang (barrier heights) karena metode ini gagal mendeskripsikan pemutusan ikatan dengan benar; metode korelasi (seperti MPn, CC, DFT, atau MRCI) biasanya diperlukan.

14.1 Metode IMOMO dan ONIOM

Untuk sistem besar, seperti reaksi enzim, tidak mungkin menghitung seluruh sistem pada tingkat tinggi. Metode hibrida QM/MM (atau QM/QM) digunakan.

- **IMOMO** (Integrated MO + MO): Menggabungkan perhitungan tingkat tinggi (misalnya, MP2) pada bagian kecil yang aktif (sistem model) dengan perhitungan tingkat rendah (misalnya, HF) pada seluruh sistem (sistem nyata). $E_{IMOMO} = E(\text{nyata, rendah}) + [E(\text{model, tinggi}) - E(\text{model, rendah})]$
- **IMOMM** (Integrated MO + Molecular Mechanics): Sama seperti IMOMO, tetapi tingkat rendahnya adalah mekanika molekuler (MM, Bagian 17.5).
- **ONIOM** (Our own n-layered Integrated MO and MM): Generalisasi dari IMOMO/IMOMM ke n lapisan perhitungan (misalnya, Tinggi/Medium/Rendah) oleh Morokuma dkk.

Soal-soal Latihan

- 16.1 Tentukan jumlah CSF dalam perhitungan CI penuh (Full CI) dari CH_2SiHF menggunakan basis set 6-31G**.
- 16.2 Misalkan γ adalah fraksi energi korelasi basis set yang diperoleh oleh perhitungan CI-SD pada molekul dengan n elektron. Sasaki menunjukkan bahwa persamaan aproksimasi yang dipenuhi oleh γ adalah $\gamma^{-1} - 1 = \frac{1}{2}\beta\gamma n - \beta$ di mana β adalah kuantitas yang nilainya biasanya 0.015 hingga 0.03 untuk molekul yang terdiri dari atom-atom baris pertama. Untuk molekul-molekul tersebut, gunakan persamaan ini untuk memperkirakan persentase energi korelasi basis set yang diperoleh oleh perhitungan CI-SD untuk $n = 20, 50, 100$, dan 200.
- 16.3 Perhitungan SCF/DZP inti-beku dan CI-SD/DZP pada H_2O pada geometri kesetimbangannya memberikan energi -76.040542 dan -76.243772 hartree. Aplikasi koreksi Davidson membawa energi menjadi -76.254549 hartree. Tentukan koefisien Φ_0 dalam fungsi gelombang CI-SD yang dinormalisasi.
- 16.4 Untuk perhitungan CI dari keadaan elektronik dasar H_2 , konfigurasi elektron mana berikut ini yang akan menghasilkan CSF yang akan berkontribusi pada fungsi gelombang? (a) $(1\sigma_g)(2\sigma_g)$; (b) $(1\sigma_g)(2\sigma_u)$; (c) $(1\sigma_u)^2$; (d) $(1\pi_u)(1\pi_g)$; (e) $(1\pi_u)(3\sigma_u)$; (f) $(1\pi_u)^2$; (g) $(1\pi_u)(2\pi_u)$.
- 16.5 Verifikasi ekspresi yang diberikan untuk fungsi gelombang keadaan dasar CI dalam contoh Bagian 16.2.
- 16.6 Dalam contoh CI Bagian 16.2, verifikasi ekspresi yang diberikan dalam bentuk integral atas fungsi basis untuk (a) $\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle$; (b) $\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$.
- 16.7 Untuk fungsi gelombang CASSCF di mana orbital aktif diambil sebagai yang muncul dari AO 2s dan 2p, nyatakan jumlah elektron aktif dan jumlah maksimum elektron yang dieksitasi ke orbital virtual dalam fungsi gelombang keadaan dasar untuk (a) C_2 ; (b) N_2 ; (c) O_2 ; (d) F_2 .
- 16.8 Untuk perhitungan CASSCF(m,n), jumlah N dari CSF singlet (mengabaikan batasan simetri) adalah $N = \frac{n!(n+1)!}{(\frac{1}{2}m)!(\frac{1}{2}m+1)!(n-\frac{1}{2}m)!(n-\frac{1}{2}m+1)!}$. (a) Hitung N untuk perhitungan CASSCF(6,6). (b) Hitung N untuk perhitungan CASSCF(14,14).
- 16.9 Verifikasi (16.11) untuk perturbasi MP $\hat{H}'$.
- 16.10 Untuk menurunkan MP $E_0^{(2)}$, kita tetapkan $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$ dalam (16.12);... (b) Gunakan aturan Condon-Slater untuk mengevaluasi $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$, dan tunjukkan bahwa (16.13) mengikuti.
- 16.11 Benar atau salah? Perhitungan MP2 non-relativistik dapat memberikan energi yang lebih rendah dari energi keadaan dasar non-relativistik yang sejati.
- 16.12 (a) Gunakan perhitungan MP2(FC)/6-31G* untuk memprediksi geometri, frekuensi vibrasi, momen dipol, dan energi atomisasi CO_2 (b) Ulangi (a) untuk H_2O .
- 16.13 Untuk molekul HF, temukan panjang ikatan, momen dipol, energi elektronik termasuk repulsi inti, dan frekuensi vibrasi harmonik yang tidak diskalakan menggunakan perhitungan berikut: (a) MP2(FC)/6-31G*; (b) MP4(FC)/6-31G*. ...

- 16.14 ... (a) Tulis reaksi pemisahan-ikatan untuk siklopropana. Lakukan hal yang sama untuk CH_3CHO . (b) Lakukan perhitungan energi dan frekuensi vibrasi HF/6-31G* pada molekul-molekul dalam reaksi pemisahan-ikatan CH_3CHO (c) Ulangi (b) menggunakan perhitungan MP2/6-31G*.
- 16.15 Tunjukkan bahwa ψ dalam (16.15) memenuhi $\langle \psi | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$, dan tunjukkan bahwa $\langle \psi | \psi \rangle \neq 1$
- 16.16 (a) Berikan contoh molekul tak-bermuatan di mana energi CCSD(T)(full)/cc-pVQZ sama dengan energi CCSD(full)/cc-pVQZ. ... (c) Berikan contoh molekul tak-bermuatan di mana energi CCSD dalam batas CBS sama dengan energi non-relativistik eksak.
- 16.17 (a) Verifikasi persamaan CC (16.27). (b) Verifikasi (16.28).
- 16.18 Verifikasi persamaan ekstrapolasi (16.32).
- 16.19 Untuk H_2O , energi CCSD(T)(FC) dalam hartree... (a) Gunakan persamaan setelah (16.32) untuk menurunkan formula yang mengekspresikan E_∞ dalam E_n dan E_{n-1} . (b) Gunakan formula ini dengan n dan $n - 1$ sebagai 5 dan 4 untuk memperkirakan batas CBS CCSD(T)(FC) untuk H_2O
- 16.20 Untuk molekul HF, jalankan perhitungan berikut... (a) CCSD(FC)/6-31G*; (b) CCSD(T)(FC)/6-31G*. ... (c) Bandingkan hasil Anda dengan perhitungan MP2 dan MP4 dari Soal 16.13 dan dengan nilai HF/6-31G* serta nilai eksperimental.
- 16.21 Manakah dari berikut ini yang merupakan fungsional? (a) $\int f(x)dx$; (b) $\int_0^1 f(x)dx$; (c) $\int_0^2 [f(x) + 1]^2 dx$; (d) $[f(x) + 1]^2$; (e) $df(x)/dx|_{x=0}$.
- 16.22 Misalkan $\hat{H}_a$ dan $\hat{H}_b$ adalah operator yang diperoleh ketika $v(r_i)$ dalam (16.33) digantikan oleh $v_a(r_i)$ dan $v_b(r_i)$, ... Buktikan bahwa fungsi gelombang keadaan dasar $\psi_{0,a}$ dan $\psi_{0,b}$... harus merupakan fungsi yang berbeda. ...
- 16.23 (a) Tentukan $\delta E_x^{X\alpha}/\delta \rho$ di mana $E_x^{X\alpha}$ diberikan oleh (16.61). (b) Jika $F[\rho] = \int \rho^{-1} \nabla \rho \cdot \nabla \rho dv$, ... tentukan $\delta F/\delta \rho$.
- 16.24 Verifikasi bahwa $\hat{h}^{KS}(1)$ dalam (16.49) sama dengan operator Fock (16.8) kecuali bahwa operator pertukaran dalam operator Fock digantikan oleh v_{xc} .
- 16.25 Verifikasi Persamaan (16.57) dan (16.58).
- 16.26 Verifikasi (16.60) untuk E_x .
- 16.27 Verifikasi bahwa (16.65) untuk E_x^{LSDA} tereduksi menjadi (16.58) untuk E_x^{LDA} jika $\rho^\alpha = \rho^\beta$.
- 16.28 (a) Untuk molekul n -elektron, tunjukkan bahwa kerapatan probabilitas elektron diberikan oleh $\rho(r) = \langle \psi | \sum_{i=1}^n \delta(r - r_i) | \psi \rangle$, ... (b) Gunakan aturan Condon-Slater untuk menunjukkan bahwa jika ψ adalah determinan Slater tunggal ... maka $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\theta_i(r)|^2$.

- 16.29 (a) Untuk CO_2 , gunakan perhitungan SVWN/6-31G*, BLYP/6-31G*, dan B3LYP/6-31G* untuk memprediksi geometri kesetimbangan, frekuensi vibrasi, dan energi atomisasi. ... (b) Ulangi (a) untuk H_2O .
- 16.30 Ulangi Soal 15.57 untuk $HCOOH$ menggunakan perhitungan B3LYP/6-31G*.
- 16.31 Ulangi Soal 16.14(b) menggunakan perhitungan B3LYP/6-31G*.
- 16.32 (a) Soal 7.46 menunjukkan bahwa jika $\hat{H}$ tidak bergantung waktu, Ψ sebagai fungsi waktu diberikan oleh (7.101), ... jelaskan mengapa dalam batas $\tau \rightarrow \infty$ (di mana $\tau \equiv it/\hbar$) kita memiliki $\Psi \approx c_{gs} \exp(-\tau E_{gs}) \psi_{gs}$... (b) Tunjukkan bahwa persamaan Schrödinger bergantung-waktu (7.97) ... adalah $\partial\Psi/\partial\tau = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \Psi - (V - V_{ref})\Psi$
- 16.33 Untuk menerapkan metode DQMC dengan benar, seseorang harus memperhitungkan nodus yang dihasilkan oleh persyaratan antisimetri. (a) Pertimbangkan sistem tiga elektron dalam kotak satu dimensi, ... tuliskan fungsi gelombang keadaan dasar untuk sistem ini. ... (b) ... tunjukkan bahwa setiap faktor spasial ... adalah fungsi eigen dari $\hat{H}$ (c) Tunjukkan bahwa permukaan nodal $x_2 = x_3$ adalah bidang...
- 16.34 (a) Untuk CH_3CHO fasa-gas, optimalkan geometri pada tingkat B3LYP/6-31G* dan kemudian gunakan metode GIAO dengan B3LYP/6-31G* untuk menemukan konstanta perisai isotropik proton dan ^{13}C yang diprediksi (dalam ppm). ... (b) Konstanta perisai GIAO TMS untuk B3LYP/6-31G* adalah 189.78 ppm untuk ^{13}C dan 32.18 untuk proton. Gunakan hasil bagian (a) untuk menemukan pergeseran kimia proton dan ^{13}C yang diprediksi relatif terhadap TMS. (c) Cari konstanta penskalaan linear yang direkomendasikan...
- 16.35 Ulangi Soal 16.34 menggunakan optimasi geometri MP2/6-31+G(d,p) diikuti oleh perhitungan NMR titik-tunggal MP2/6-31+G(d,p).
- 16.36 Gunakan hasil teorema virial (14.76) untuk menunjukkan bahwa $\langle v^2 \rangle^{1/2}/c \approx Z/137$ untuk atom H keadaan dasar.
- 16.37 Buktikan bahwa jumlah bilangan okupansi VB n_i adalah 1.
- 16.38 Verifikasi Persamaan (16.76) untuk struktur VB kovalen H_2O .
- 16.39 Pertimbangkan orbital 1, 2, ..., 6 yang tersusun berurutan pada lingkaran. Gunakan (16.78) berulang kali untuk menunjukkan bahwa skema dengan pasangan 1-5, 2-4, 3-6 dapat diekspresikan sebagai kombinasi linear dari struktur tanpa garis bersilangan.
- 16.40 Gambarkan contoh dari masing-masing enam jenis struktur benzena ionik polar-tunggal. Tentukan berapa banyak struktur individu dari setiap jenis yang ada.
- 16.41 Untuk 1,3-butadiena: (a) Ada berapa banyak struktur VB kovalen kanonis untuk elektron π ? (b) Gambarkan struktur-struktur ini. (c) Gambarkan 12 struktur ionik polar-tunggal individu untuk elektron π .
- 16.42 (a) Ada berapa banyak struktur kovalen kanonis untuk elektron π naftalena? (b) Dari jumlah tersebut, berapa banyak struktur Kekulé (tanpa ikatan panjang)? (c) Dengan hanya mempertimbangkan struktur Kekulé, ikatan mana di naftalena yang diprediksi oleh metode resonansi sebagai yang terpendek?

- 16.43 Tiga AO hibrida sp^2 ekuivalen dari karbon mengarah ke sudut-sudut segitiga sama sisi. Turunkan ekspresi untuk mereka, dengan asumsi ortonormalitas.
- 16.44 Dua AO hibrida sp ekuivalen dari karbon membentuk sudut 180° satu sama lain. Turunkan ekspresi untuk mereka.
- 16.45 Pertimbangkan reaksi $\text{HCN} \rightarrow \text{CNH}$. (a) Tentukan geometri kesetimbangan HF/6-31G* dari HCN dan HNC. (b) Tentukan struktur keadaan transisi HF/6-31G* untuk reaksi ini. ...
- 16.46 (a) Untuk asam format, HCOOH , temukan dua konformer stabil pada tingkat HF/6-31G*; ... Kemudian temukan struktur keadaan transisi HF/6-31G* di antara konformer-konformer ini. ... (b) Ulangi untuk vinil alkohol.

Pustaka

- [1] Shavitt, I. (1998). The history and evolution of configuration interaction. *Molecular Physics*, 94, 3.
- [2] Jensen, F. (2012). Basis sets in quantum chemistry. *WIREs Computational Molecular Science*, 2, 1123.
- [3] Curtiss, L. A., Redfern, P. C., & Raghavachari, K. (2005). Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies. *J. Chem. Phys.*, 123, 124107.
- [4] Řezáč, J., Riley, K. E., & Hobza, P. (2011). S66: A correctly balanced database of benchmark noncovalent interactions for quantum mechanics and molecular mechanics testing. *J. Chem. Theory Comput.*, 7, 2427.
- [5] Goerigk, L., & Grimme, S. (2011). A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Theory Comput.*, 7, 291.
- [6] Harrison, R. J., & Handy, N. C. (1983). Full CI calculations on H_2O . *Chem. Phys. Lett.*, 95, 386.
- [7] Langhoff, S. R., & Davidson, E. R. (1974). Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule. *Int. J. Quantum Chem.*, 8, 61.
- [8] Szalay, P. G., Müller, T., Gidofalvi, G., Lischka, H., & Shepard, R. (2012). Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications. *Chem. Rev.*, 112, 108.
- [9] Helgaker, T., Gauss, J., Jørgensen, P., & Olsen, J. (1997). The prediction of molecular equilibrium structures by *ab initio* methods. *J. Chem. Phys.*, 106, 6430.
- [10] Foresman, J. B., Head-Gordon, M., Pople, J. A., & Frisch, M. J. (1992). Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *J. Phys. Chem.*, 96, 135.
- [11] Mazziotti, D. A. (2012). Two-electron reduced density matrix theory. *Chem. Rev.*, 112, 244.
- [12] Cremer, D. (2011). Møller–Plesset perturbation theory. *WIREs Computational Molecular Science*, 1, 509.
- [13] Bartlett, R. J. (2007). Coupled-cluster theory: An overview of recent developments. In *Recent Advances in Coupled-Cluster Methods* (pp. 1-63). Springer.
- [14] Hättig, C., Klopper, W., Köhn, A., & Tew, D. P. (2012). Explicitly correlated electrons in molecules. *Chem. Rev.*, 112, 4.
- [15] Grimme, S. (2003). Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by spin-component scaling. *J. Chem. Phys.*, 118, 9095.
- [16] Andersson, K., Malmqvist, P. Å., & Roos, B. O. (1992). Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Chem. Phys.*, 96, 1218.

- [17] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136, B864.
- [18] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140, A1133.
- [19] Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [20] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38, 3098.
- [21] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785.
- [22] Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98, 1372.
- [23] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27, 1787. (Ini adalah referensi untuk B2-PLYP, meskipun teks menyebut artikel JCP 2006 lain).
- [24] Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 215.
- [25] Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C., Rassolov, V., & Pople, J. A. (1998). Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 109, 7764.
- [26] Curtiss, L. A., Redfern, P. C., & Raghavachari, K. (2007). Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.*, 126, 084108.
- [27] Karton, A., Rabinovich, E., Martin, J. M., & Ruscic, B. (2006). W4 theory for computational thermochemistry: Accurate atomization energies of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, N₂, O₂, F₂, N₂O, CO, CO₂, and CH₄. *J. Chem. Phys.*, 125, 144108.
- [28] Austin, B. M., Zubarev, D. Y., & Lester, W. A. (2012). Quantum Monte Carlo methods. *Chem. Rev.*, 112, 263.
- [29] Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A., & Frisch, M. J. (1996). A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. *J. Chem. Phys.*, 104, 5497.
- [30] Pyykkö, P. (1988). Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.*, 88, 563.
- [31] Hunt, W. J., Hay, P. J., & Goddard, W. A. (1972). Self-consistent procedures for generalized valence bond wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 57, 738.
- [32] Shaik, S., & Hiberty, P. C. (2007). *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*. Wiley-Interscience.

- [33] Svensson, M., Humbel, S., Froese, R. D., Matsubara, T., Sieber, S., & Morokuma, K. (1996). ONIOM: A multilayered integrated MO + MM method for geometry optimizations and single point calculations on large systems. *J. Phys. Chem.*, 100, 19357.