

BAGIAN D: KIMIA MODEL

Prosedur Umum Memprediksi Energi Total

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Terminologi

Untuk menandai kimia model digunakan penamaan konvensi:

metode_energi/basis_set_energi // metode_geometri/basis_set_geometri

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

Contoh:

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

Rekomendasi untuk Memilih Model Riset

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

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

[†] Mean absolute deviation.

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

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

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

Bab 4: Pengaruh Basis Set

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

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

Arti Notasi Himpunan Basis

	Center #	Atom type	# Contracted Gaussians	Exp. Scale factor	Contraction Coefficients
Orbital Shell Type	1	0	4	1.00	
	S				
				0.8832728600D+03	0.1755062800D-01
				0.1331292800D+03	0.1228292230D+00
				0.2990640790D+02	0.4348835840D+00
				0.7978677160D+01	0.5600108040D+00
	SP	3	1.00		
				0.1619444664D+02	-0.1134010030D+00
				0.3780086022D+01	-0.1772864660D+00
				0.1070983575D+01	0.1150407930D+01
					0.7346078780D+00
	SP	1	1.00		
			0.2838798407D+00	0.1000000000D+01	
D	1	1.00			
			0.8000000000D+00	0.1000000000D+01	

Definisi:

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

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

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

Basis set Minimal

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

H: 1s

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

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

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

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

Carbon atom :

S 3 1.00

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

SP 3 1.00

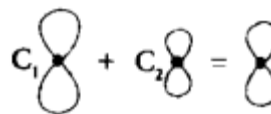
.2941249355D+01	-.9996722919D 01	.1559162750D+00
.6834830964D+00	.3995128261D+00	.6076837186D+00
.2222899159D+00	.7001154689D+00	.3919573931D+00

Split Valence Basis Sets

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

H: 1s, 1s'

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



dimana orbital utama dan bukan utama berbeda dalam ukuran.

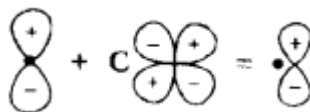
Basis set *double zeta*, seperti basis set *Dunning-Huzinaga* (D95), membentuk semua orbital molekul dari kombinasi linier dua ukuran fungsi untuk setiap orbital atomik. Demikian pula basis set *triple split valence*, seperti 6-311G, menggunakan 3 ukuran fungsi terkontrak untuk setiap tipe orbital.

Atom Carbon : 6-31G

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

Polarized Basis Sets (Basis set terpolarisasi)

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



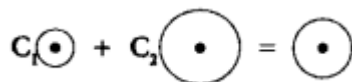
Sejauh ini Polarized Basis set yang digunakan adalah hanya 6-31G(d). Namanya menunjukkan bahwa ini adalah basis set 6-31G dengan fungsi *d* ditambahkan ke atom berat. Basis set ini menjadi sangat umum untuk penghitungan yang melibatkan sampai sistem ukuran medium. Basis set ini dikenal juga sebagai 6-31G*.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

Atom Carbon : 6-31G*

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

Diffuse Functions (Fungsi difusi)

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



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

Atom Carbon : 6-31+G:

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

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

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

Detail Basis set

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

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

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

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

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

Contoh : Optimasi Metanol vs Anion Metoksida

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

Gunakan file input berikut:

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

Methanol 6-31G(D) Structure

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

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

Methanol 6-31+G(D) Structure

0 1
C
```

```

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

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

Methoxide Anion 6-31G(D) Structure

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

AB=1.310651
AH=1.133220
HAB=116.537

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

Methoxide Anion 6-31+G(D) Structure

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

AB=1.330449
AH=1.121031
HAB=114.991868

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

Methoxide Anion HF Basis Set Limit

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

AB=1.330449
AH=1.121031
HAB=114.991868

```

Perlihatkan pada output bahwa hasilnya sebagai berikut:

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

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

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

High Angular Momentum Basis Set

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

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

```
! BASIS SET = "6-311++G(3df,3pd)"
!
C:
; (12s,6p,3d,1f) -> [5s,4p,3d,1f]
Shells = 9
Shell1 = [ S 6 1.00 ]
1 4563.240000 0.00196665
2 682.0240000 0.0152306
3 154.9730000 0.0761269
4 44.4553000 0.2608010
5 13.0290000 0.6164620
6 1.8277300 0.2210060
Shell2 = [ SP 3 1.00 ]
1 20.9642000 0.1146600 0.0402487
```

```

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

```

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

Contoh : Jarak Ikatan PO

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

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

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

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

Gunakan file input berikut:

```

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

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

0,2
P
O 1 1.49

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

```

```

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

0,2
P
O 1 1.49

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

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

0,2
P
O 1 1.49

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

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

0,2
P
O 1 1.49

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

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

0,2
P
O 1 1.49

```

Basis Set Atom-atom setelah Baris Ketiga

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

Contoh bentuk basis set LANL2DZ untuk atom logam Fe:

```

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

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

```

```

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

```

```

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

```

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

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

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

Latihan 19:

Panjang ikatan HF

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

Penyelesaian:

Berikut harga prediksi untuk beberapa basis set medium dan besar

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

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

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

Gunakan file input berikut:

```

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

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

O,1
H
F,1,r

r=0.92589

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

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

O,1
H
F,1,r

r=0.91256

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

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

O,1
H
F,1,r

r=0.93267

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

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

O,1
H
F,1,r

r=0.91719

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

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

O,1
H
F,1,r

r=0.91312

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

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

O,1
H
F,1,r

```

```

r=0.91312

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

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

0,1
H
F,1,r

r=0.9136916

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

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

0,1
H
F,1,r

r=0.91740

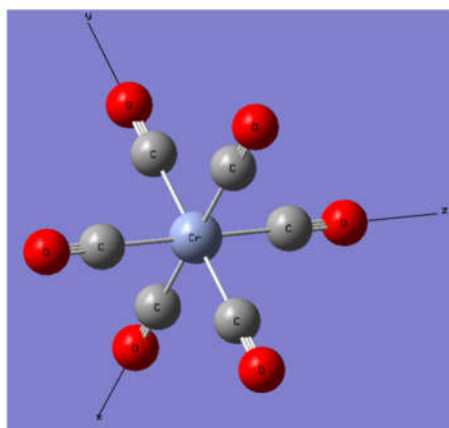
```

Latihan 20:

Kecenderungan Periodik dalam Kompleks Logam Transisi

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

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



Gunakan input berikut:

```
# RHF/LANL2DZ Opt Test

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

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

```
R1 1.94
R2 3.08
```

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

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

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

```
R1 2.07
R2 3.28
```

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

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

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

```

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

R1 2.22
R2 3.26

```

Penyelesaian

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

Berikut hasil 3 tiga senyawanya:

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

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

Latihan 21:

Efek basis set pada Hitungan NMR (Benzena)

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

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

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

Input file:

Gunakan input file berikut untuk latihan.

1) Untuk benzena

```

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

```

Benzene NMR

```

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

```

```

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

```

```

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

```

```

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

```

```

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

```

2) Untuk TMS

```

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

```

TMS NMR

```

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

```

```

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

```

```

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

```

```

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

```

Penyelesaian

Berikut hasil berbagai hitungan NMR

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

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

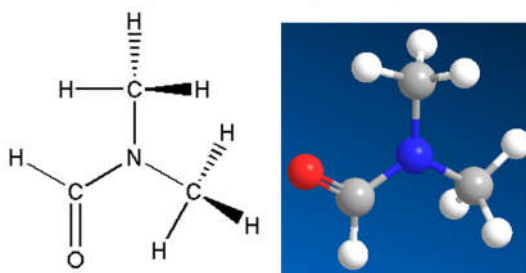
Latihan 22.

Geometri N,N-Dimethylformamide

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

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

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



Input file:

Gunakan input file berikut untuk latihan.

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

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

```
O 1
```

```
C4
```

```
O5,C4,r1
```

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

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

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

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

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

Variables:

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

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

--link1--

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

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

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

Variables:

r1=1.224
r2=1.0919919
r3=1.391

```

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

```

```

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

```

```

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

```

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

```

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

```

Variables:

```

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

```

dih5=119.85679436

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

Penyelesaian:

Berikut ini adalah hasil 3 job yang sudah dijalankan

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

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

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

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

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

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

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

Latihan 23:

Definisi basis set

Tujuan: mendefinisikan basis set lebih detail

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

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

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

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

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

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

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

Input file:

Gunakan file input berikut:

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

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

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

D4=118.774

Berikut output GFPrint dari atom karbon.

ATOMIC CENTER				ATOMIC ORBITAL			GAUSSIAN FUNCTIONS				
ATOM	X-COORD	Y-COORD	Z-COORD	FUNCTION NUMBER	SHELL TYPE	SCAL FACTOR	EXPONENT	S-COEF	P-COEF	D-COEF	F-COEF
C	-0.09502	1.27242	0.00000	1	S	1.00					
							0.304752D+040.	536345D+000.	000000D+000.	000000D+000.	000000D+000.
							0.457370D+030.	989452D+000.	000000D+000.	000000D+000.	000000D+000.
							0.103949D+030.	159728D+010.	000000D+000.	000000D+000.	000000D+000.
							0.292102D+020.	207919D+010.	000000D+000.	000000D+000.	000000D+000.
							0.928666D+010.	177417D+010.	000000D+000.	000000D+000.	000000D+000.
							0.316393D+010.	612580D+000.	000000D+000.	000000D+000.	000000D+000.
				2- 5	SP	1.00					
							0.786827D+01-.	399556D+000.	129608D+010.	000000D+000.	000000D+000.
							0.188129D+01-.	184155D+000.	993754D+000.	000000D+000.	000000D+000.
							0.544249D+000.	516390D+000.	495953D+000.	000000D+000.	000000D+000.
				6- 9	SP	1.00					
							0.168714D+000.	187618D+000.	154128D+000.	000000D+000.	000000D+000.
				10- 13	SP	1.00					
							0.438000D+010.	682363D+010.	285616D+010.	000000D+000.	000000D+000.
				14- 19	D	1.00					
							0.800000D+000.	000000D+000.	000000D+000.	111382D+010.	000000D+000.