



Austrian Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia - FMIPA
Universitas Gajah Mada (UGM)

KIMIA KOMPUTASI

Konsep Perhitungan Mekanika Kuantum 1

Drs. Iqmal Tahir, M.Si.

Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry, Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Gajah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta, 55281

Tel : 0857 868 77886; Fax : 0274-545188
Email : iqmal@ugm.ac.id atau iqmal.tahir@yahoo.com

Website :
<http://iqmal.staff.ugm.ac.id>
<http://iqmaltahir.wordpress.com>

Konsep Mekanika Kuatum

Perhitungan mekanika kuantum (*Quantum Mechanics*, QM) berbeda dari mekanika molekular (MM) dalam hal prinsip perhitungannya.

QM didasarkan pada postulat-postulat kimia kuantum dimana sistem digambarkan sebagai fungsi gelombang yang dapat diperoleh dengan menyelesaikan persamaan Schrodinger :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

Persamaan ini terkait dengan sistem dalam keadaan stasioner dan energi sistem dinyatakan dalam operator Hamiltonian.

Operator H : merupakan aturan untuk mendapatkan energi yang terasosiasi dengan sebuah fungsi gelombang yang menggambarkan posisi dari inti atom dan elektron dalam sistem.

Dalam prakteknya, persamaan Schrodinger tidak dapat diselesaikan secara eksak, sehingga harus ada pendekatan :

- a. Pendekatan ab initio :
jika metoda dilakukan tanpa menggunakan data empirik, kecuali untuk tetapan dasar seperti massa elektron dan tetapan Planck.
- a. Pendekatan semiempirik
Penyederhanaan metoda ab initio dengan menggunakan beberapa parameter empirik.



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Persamaan Schrodinger

Persamaan Schrodinger : $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$

Dengan persamaan ini energi dan fungsi gelombang sistem dalam keadaan stasioner dapat dihasilkan.

Operator H : terdiri dari komponen energi kinetik dan energi potensial dari sistem yang mengandung elektron dan inti atom.

Energi ini analog dengan energi kinetik mekanika klasik dari partikel dan interaksi elektrostatik Coulombik antara inti dan elektron.

Ψ adalah fungsi gelombang, satu dari penyelesaian persamaan eigenvalue. Fungsi gelombang ini bergantung pada posisi elektron dan inti atom.

Hamiltonian disusun oleh tiga bagian yaitu energi kinetik inti, energi kinetik elektron dan energi potensial inti dan elektron, sehingga

Persamaan Schrodinger :

$$\hat{H}\Psi_{e,n} = E\Psi_{e,n}$$

Hamiltonian :

$$\hat{H} = \check{T}_n + \check{T}_e + V_{e,n}$$



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Persamaan Schrodinger

Empat pendekatan yang biasanya diterapkan adalah :

- **Tak gayut waktu** : sistem dalam keadaan stasioner terhadap waktu.
- **Mengabaikan efek relativitas**, hal ini memberikan garansi bahwa elektron bergerak tidak akan lebih lambat dari kecepatan cahaya. Koreksi perlu dilakukan untuk atom yang mempunyai muatan inti yang sangat besar.
- **Pendekatan Born-Oppenheimer**, pemisahan gerakan inti dan elektron.
- **Pendekatan orbital**, elektron berada/menempati daerah dalam ruang tertentu di sekitar inti.



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Pendekatan Born-Oppenheimer

Pendekatan Born Oppenheimer diterapkan dengan pemisahan fungsi gelombang untuk inti dan elektron. Fungsi gelombang total merupakan hasil perkalian dua faktor :

$$\text{Born-Oppenheimer : } \Psi_{e,n} = \chi_n \Psi_e$$

Pendekatan ini didasarkan pada fakta bahwa elektron begitu ringan relatif terhadap inti sehingga gerakan elektron dapat mudah mengikuti gerakan inti.

Dari segi eksperimental, pendekatan ini dapat menghitung fungsi gelombang elektronik, Ψ_e yang didapatkan sebagai penyelesaian persamaan Schrodinger elektronik,

$$\hat{H}_e(R_n)\Psi(r_e) = E_e(R_n)\Psi(r_e)$$

Persamaan ini masih mengandung posisi inti walaupun bukan sebagai variabel tetapi sebagai parameter.



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Operator Hamiltonian

Hamiltonian elektronik mengandung 3 suku : energi kinetik, interaksi elektrostatik antara elektron dan inti, dan tolakan elektrostatik antar elektron.

Untuk penyederhanaan pernyataan dan untuk membuat persamaan tidak bergantung harga percobaan digunakan dalam satuan atom standar :

Muatan elektron	$e = 1$
Massa elektron	$m = 1$
$\hbar =$ Konstanta Planck dibagi (2π)	$\hbar = 1$

Turunan satuan panjang ikatan dan energi adalah :

$$1 \text{ bohr} = a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ hartree} = 4,359 \times 10^{-18} \text{ J/mol} = 627,51 \text{ kkal/mol}$$



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Operator Hamiltonian

Hamiltonian elektronik dituliskan :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_r - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{[R_A - r_i]} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Energi kinetik inti
Energi kinetik elektron
Energi potensial inti dan elektron

Simbol ("del squared") adalah operator Laplace

$$\nabla_r = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Z_A/r_{Ai} adalah tarikan coulombic antara elektron ke-1 dan inti A.

Z_A adalah muatan inti atom A dan r_{Ai} adalah jarak antara elektron ke-1 dan inti A.

$1/r_{ij}$ adalah energi tolakan antara sepasang elektron yang terpisah dengan jarak r_{ij} .



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Operator Hamiltonian

Energi total dalam model BO didapatkan dengan menambahkan energi tolakan inti pada energi elektronik.

$$E_{\text{total}} = E_c + E_n$$

$$E_n = \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{[R_A - R_B]} \quad \rightarrow \text{energi inti}$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_r - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{[R_A - r_i]} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

→ energi elektronik



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Pendekatan orbital

Pendekatan orbital berasumsi bahwa setiap elektron selalu terkait dengan fungsi gelombang satu elektron yang saling terpisah atau spin orbital

Hartree mengusulkan bahwa fungsi gelombang dapat diekspresikan hanya sebagai produk orbital spin, satu untuk setiap elektron:

$$\psi = \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_n(n)$$



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Pendekatan LCAO

Setiap spin orbital sebenarnya produk dari fungsi spasial, $\psi_i(x,y,z)$, dan fungsi spin, ϕ_a or ϕ_b . Orbital molekul spasial, ψ_i , biasanya dinyatakan sebagai kombinasi linear dari himpunan berhingga dari fungsi elektron tunggal yang telah diketahui.

Ekspansi ini disebut kombinasi linear orbital atom (*Linear Combination Of Atomic Orbitals*, LCAO)

$$\psi_i = c_{1i}\phi_1 + c_{2i}\phi_2 + \dots + c_{Ni}\phi_N$$



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Prinsip Variasional

Energi yang dihitung dari setiap perhitungan perkiraan fungsi gelombang selalu akan lebih tinggi daripada energi yang benar.

Semakin baik fungsi gelombang maka relatif semakin rendah energi (atau semakin lebih mendekati harga energi yang sesungguhnya).

Perubahan yang dibuat sistematis untuk meminimalkan energi dihitung. *Pada MM, hal ini yang disebut sebagai minimisasi energi/optimasi geometri.*

Pada minimum energi (yang mendekati energi sejati dari sistem), $dE_{\text{calc-real}} \sim 0$.



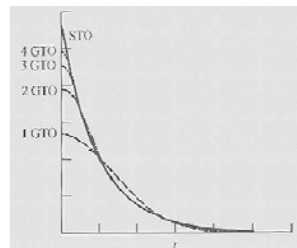
Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Himpunan Basis (*Basis sets*)

Satu Basis Set adalah seperangkat persamaan matematika yang digunakan untuk mewakili bentuk ruang (orbital) yang ditempati oleh elektron dan energi mereka.

Basis Set yang umum digunakan memiliki bentuk matematika sederhana untuk mewakili distribusi radial dari kerapatan elektron.

Basis Set yang paling sering digunakan adalah basis set tipe Gaussian (Gaussian-type orbital, GTO) karena relatif lebih baik, tapi lebih rumit dari basis set tipe Slater (Slater-Type orbital, STO).



Basis Set diberikan pada slide berikutnya.



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Turunan persamaan sekuler 2 elektron

Energi dihitung dengan memperhatikan interaksi masing-masing elektron dengan medan rata-rata semua elektron lainnya.

Untuk setiap i elektron, persamaan Schrödinger dapat ditulis sebagai:

$$f\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

Operator f adalah operator Fock satu-elektron yang mencakup suku energi kinetik dan potensial dari satu elektron dalam medan rata-rata dari semua elektron yang lain.



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Pendekatan LCAO untuk ψ_i :

$$\psi_i = \sum_{\mu}^n C_{\mu i} \phi_{\mu}$$

$$f \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Dengan mengalikan kedua sisi terhadap ϕ_{ν}^* dan diintegrasikan akan menghasilkan

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} \int \phi_{\nu}^* \int \phi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \int \phi_{\nu}^* \phi_{\mu}$$

$$\therefore \sum_{\mu} C_{\mu i} F_{\nu\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} S_{\nu\mu}$$

F disebut sebagai matrik **Fock**

S disebut sebagai matrik **overlap**

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i$$

ε_i (eigenvalue) merepresentasikan **energi-energi dari orbital i**
 C_i (eigenvektor) merepresentasikan koefisien orbital molekular i .



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Teori Medan Keajegan Diri (*Self-Consistent-Field, SCF*)

- ❖ Matrik Fock itu sendiri tergantung pada koefisien C_i dan oleh karena itu perlu untuk menggunakan prosedur iterasi ketika penyelesaian persamaan.
- ❖ Proses perhitungang dimulai dengan perkiraan nilai awal untuk C_i dan kemudian memberlakukan prinsip variasional (yang menyatakan bahwa $E_{\text{perkiraan}}$ selalu $> E_{\text{sesungguhnya}}$). Hal ini dapat memungkinkan kita untuk mengoptimalkan C_i sampai diperoleh batas keajegan diri.



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Konfigurasi Elektronik

Sistem kulit tertutup (*Closed-shell system*):

seluruh elektron berpasangan

Sistem kulit terbuka (*Open-shell system*):

memperbolehkan elektron untuk tidak berpasangan

- Sistem yang memiliki satu elektron tidak berpasangan (contoh radikal, biradikal, dll).
 - Metode ROHF: Restricted Open Shell Hartree-Fock
 - Metode UHF: Unrestricted Hartree-Fock
 Orbital molekul alfa dan beta tidak dipaksa memiliki koefisien orbital molekul yang sama.

$$\text{Multiplisitas} = 2S + 1$$

$$S = \text{jumlah elektron yang tidak berpasangan} \times 1/2$$



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Perhitungan *Ab Initio* : Korelasi Elektron

- Diperlukan karena terjadi tolakan elektron-elektron.
- Perhitungan diperlukan untuk proses tertentu supaya menghasilkan ketepatan meliputi : :
 - Proses disosiasi ikatan.
 - Penghapusan struktur dihapus dari keseimbangan geometri.
 - Perhitungan elektronik keadaan tereksitasi.
- Metode korelasi elektron yang tersedia :
 - Møller-Plesset Perturbation Theory (MP2, MP3, ...)
 - Configuration Interaction (CI, CISD, ...)
 - Multi-configuration SCF (MCSCF, CASSCF)
 - Coupled Cluster (CCSD, CCSD(T))
 - (DFT)



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Ringkasan Perhitungan QM *Ab initio*

Metode	Ukuran molekul (jumlah atom)	Baik untuk perhitungan	Lemah untuk perhitungan
HF	<100	+ Perhitungan keseimbangan + Fekkuensi keseimbangan + Energi relatif suatu konformasi	– Proses disosiasi – Struktur yang jauh dari keseimbangan
MP2	<50	+ Perhitungan keadaan transisi + Radikal bebas + Frekuensi vibrasional	– Proses disosiasi – Struktur dengan karakter tereksitasi
CISD	<10	+ Akurasi tinggi + keadaan eksitasi elektronik	– Molekul berukuran medium sampai besar
MCSCF	<20	+ Struktur dengan karakter tereksitasi + Proses disosiasi	– Molekul berukuran besar
CCSD(T)	<20	+ Akurasi tinggi + Proses disosiasi	– Molekul berukuran besar – keadaan eksitasi elektronik



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Outline Perhitungan QM

- Membaca input dan analisis geometri struktur
- Pemilihan basis set
- Perhitungan energi tolakan inti-inti
- Perhitungan integral
- Pemilihan konfigurasi elektronik
- Perkiraan nilai awal secara umum
- Menjalankan iterasi SCF (dengan perhitungan energi elektronik)
- Perhitungan energi total = tolakan inti dan elektronik
- Perhitungan analisis kerapatan elektronik
- Menjalankan perhitungan lebih lanjut yang ditetapkan.



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Kemampuan perhitungan QM

- Dapat menghitung geometri dan energi dari struktur pada keadaan keseimbangan, struktur transisi, intermediet, dan spesies netral atau yang bermuatan
- Dapat menghitung keadaan dasar dan keadaan tereksitasi
- Dapat menangani konfigurasi elektron
- Dapat menangani setiap elemen
- Dapat menghitung fungsi gelombang dan deskripsi rinci dari orbital molekul
- Dapat menghitung muatan atom, momen dipol, momen multipole, polarisabilities, dll
- Dapat menghitung frekuensi vibrasional, IR dan Raman intensitas, pergeseran kimia NMR
- Dapat menghitung energi ionisasi dan afinitas elektron
- Dapat mencakup efek elektrostatik pada solvasi



Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry
Jurusan Kimia – FMIPA, UGM

Keterbatasan dan keunggulan QM

Keterbatasan

- ❖ Membutuhkan lebih banyak waktu CPU daripada metode empiris atau semi-empiris
- ❖ Hanya dapat diterapkan pada molekul yang lebih kecil daripada metode empiris dan semi-empiris
- ❖ Perhitungan yang lebih kompleks
- ❖ Perlu pengecekan tentang konfigurasi elektronik

Keunggulan

- ❖ Relatif tidak bias eksperimental
- ❖ Dapat meningkatkan perhitungan secara logis (tergantung basis set, tingkat teori)
- ❖ Memberikan informasi mengenai spesies intermediet, termasuk data spektroskopi
- ❖ Dapat menghitung struktur baru (dimana tidak tersedia data eksperimen diperlukan)
- ❖ Dapat menghitung setiap keadaan elektronik

