



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

## KIMIA KOMPUTASI Konsep Perhitungan Mekanika Kuantum 2 (Basis Set)

**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>

## Teori *Ab Initio*

- Biasanya dipilih dari dua metoda berikut:
  - Hartree-Fock
    - Mempertimbangkan tiap elektron terhadap efeknya pada seluruh elektron yang terikat lainnya.
  - Metoda Korelasi
    - Mempertimbangkan interaksi elektron secara individual
- Taksiran waktu proses komputasi adalah  $n^3$  sampai  $n^4$  dengan  $n = \#$  fungsi basis (orbital)



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

## Fungsi Dasar (*Basis Function*)

- Orbital molekul diperluas sebagai kombinasi linear orbital atom atau "fungsi dasar". Fungsi dasar ini secara bersamaan disebut sebagai basis set.

$$\psi_I = \sum_{\mu} C_{\mu I} \phi_{\mu}$$

Fungsi dasar apabila di Ikatan Kimia adalah merupakan orbital atom.

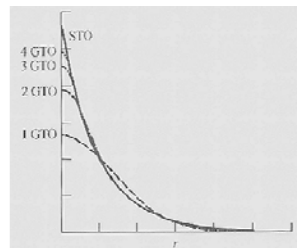
Fungsi dasar ini merupakan sekumpulan fungsi matematik yang disusun untuk memberikan fleksibilitas maksimum terhadap orbital molekul.

## 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

- Minimal
  - H: 1s
  - C, N, O: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>  
(seluruh tiga orbital ini diperlukan untuk mengetahui aspek simetri secara sferik)
- Slater type orbitals (STO)
  - Relatif susah untuk penyelesaian secara analitik jika saling digabungkan
- Gaussian type orbitals (GTO)
  - Lebih sederhana untuk dimanipulasi secara matematik, merupakan kombinasi dari fungsi Gaussian (exp) sebagai pendekatan STO



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

## BASIS SET MINIMAL

- Basis set minimal basis set adalah bahwa kita memilih salah satu fungsi dasar untuk setiap orbital atom yang diperlukan untuk menggambarkan atom bebas.

$$c_1 e^{-b_1 r^2} + c_2 e^{-b_2 r^2} + c_3 e^{-b_3 r^2}$$

Atom karbon :

S 3 1.00

exponent	koefisien s	koefisien p
.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



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

## Gaussian Type Orbitals

- STO-3G
  - Pendekatan Slater type orbitals (STO) dengan tiga fungsi Gaussian primitif
  - Digunakan sebagai basis set default pada perhitungan MO semi-empirical (AM1, PM3)
  - Pendekatan yang lebih baik jika menggunakan kombinasi fungsi Gaussian yang telah dikembangkan lebih lanjut dan merupakan basis set yang banyak digunakan pada perhitungan *ab initio*.



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

## Basis set

- Basis set minimal – Satu fungsi dasar untuk setiap orbital yang digunakan pada suatu atom.
- Penskalaan orbital melalui peruraian beberapa basis set minimal:
  - Peruraian hanya orbital valensi saja - Basis set Split valence
  - Peruraian seluruh orbital - Basis sets Double zeta
- Basis set diperluas (Extended basis set):
  - Penambahan fungsi polarisasi
  - Penambahan fungsi difusi
  - Penambahan lain: triple valence dan basis set triple zeta



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

## Penskalaan orbital melalui peruraian beberapa basis set minimal:

- Fleksibel dan dapat mengikat orbital-orbital yang berbeda dalam lingkungan molekul yang berbeda
- Setiap basis set minimal dikembangkan menjadi dua orbital, satu besar (eksponen kecil) dan satu kecil (eksponen besar)



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

## Atom Karbon : 6-31G

```
S 6 1.00
.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
```



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

## Fungsi Basis Terpolarisasi

Pengaruh dari suatu inti atom lainnya akan mendistorsi atau polarisasi kerapatan elektron di dekat inti.

Untuk itu dibutuhkan orbital yang memiliki bentuk yang lebih fleksibel dalam molekul daripada bentuk orbital s, p, d, dll dalam atom bebas.

- 6-31g<sup>\*</sup> - menambahkan satu set fungsi d untuk atom-atom pada sistem periodik di baris pertama dan kedua (Li - Cl).
- 6-31g<sup>\*\*</sup> - menambahkan satu set fungsi d untuk atom di baris pertama dan kedua (Li-Cl) dan satu set fungsi p untuk hidrogen.



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

## Atom Karbon : 6-31G<sup>\*</sup>

```
S 6 1.00
.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
```



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

## Fungsi Dasar Terdifusi

Pada kasus sistem keadaan dasar dan pada anion dimana kerapatan elektronik lebih tersebar di molekul, fungsi dasar yang biasa digunakan akan tidak memadai.

Untuk model ini dapat dikoreksi dengan menggunakan beberapa fungsi dasar yang juga lebih menyebar. Hal ini berarti harus menggunakan GTO dengan eksponen kecil.

- 6-31 + G - menambahkan satu set fungsi dasar terdifusi orbital s dan p untuk atom di sistem periodik baris pertama dan kedua (Li - Cl).
- 6-31 + + G - menambahkan satu set set fungsi dasar terdifusi orbital s dan p untuk atom di sistem periodik baris pertama dan kedua (Li-Cl) dan satu set fungsi menyebar untuk hidrogen.



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

## Atom Karbon : 6-31+G

```
S 6 1.00
.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
```



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

## BASIS SET SUPERPOSITION ERROR (BSSE)

- Dalam metode supermolekular, energi interaksi kompleks AB dapat didefinisikan sebagai perbedaan

$$\Delta E(R) = E^{AB}(R) - E^A - E^B$$

$R$  = jarak A..B.

- Diasumsikan:  $E^{AB}$ ,  $E^A$ ,  $E^B$  selalu konsisten terhadap ukuran



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

- $\Delta E^{AB}$  cara ini terlalu negatif, karena apabila  $R$  menurun maka akan melibatkan interaksi yang aktif tetapi juga melibatkan bentuk monomer AB, sehingga dapat mulai menggunakan basis set satu elektron dari pasangan atom di kompleks AB → Hal ini akan memberikan stabilisasi tambahan.
- Kesalahan yang dihasilkan dari ini telah disebut sebagai basis set kesalahan superposisi (BSSE)
- Prediksi ab initio untuk setiap energi potensial permukaan yang secara kuantitatif akurat hanya mungkin jika BSSE dapat secara efektif dihilangkan



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



## Koreksi Counterpoise (Boys and Bernardi)

$$\Delta E^{CP} = E^{AB}(R) - E^{A\{AB\}}(R) - E^{B\{AB\}}(R)$$

- dimana  $\Delta E^{A\{AB\}}$  dan  $\Delta E^{B\{AB\}}$  dan energi monomer diperoleh dengan menggunakan dasar dimer penuh pada geometri AB tertentu. The {B} dasar dalam perhitungan dan {A} dalam perhitungan disebut basis set hantu (**ghost** basis sets).

$$BSSE = E^{A\{AB\}}(R) + E^{B\{AB\}}(R) - E^A - E^B$$



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

## BASIS SET ECP

BASIS="SBKJC VDZ ECP" (Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari)

```
C 0
SP 3 1.00
4.28600000          -0.147220000      0.102570000
1.04600000          0.812500000E-01   0.329870000
0.344700000         0.713600000       0.482120000
SP 1 1.00
0.112800000         0.315210000       0.315930000
****
```

```
C 0
C-ECP 1 2
p potential
1
1 8.56468000 -0.89371000
s-p potential
2
0 2.81497000      1.92926000
2 8.11296000      14.88199000
```



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

## Pengurangan jumlah integral

1. Simetri molekul dapat digunakan untuk mengidentifikasi integral yang sama sehingga hanya salah satu dari mereka perlu dievaluasi. Misal, untuk  $\text{H}_2\text{O}$ , integral untuk kedua-OH adalah sama. Penggunaan simetri memotong jumlah integral untuk dievaluasi dalam  $\text{H}_2\text{O}$  sekitar setengahnya.
2. Dalam molekul besar, suatu atom dapat berada jauh dari lokasi sebagian besar atom, sehingga sebagian besar dari integral dua-elektron relatif kecil dan dapat diabaikan molekul besar.
3. Banyak integral  $(rs | tu)$  yang melibatkan fungsi dasar representasi dari orbital kulit bagian dalam. Orbital-orbital ini sedikit berubah pada pembentukan molekul, dan satu orbital dapat mengeliminasi kebutuhan untuk secara eksplisit merrepresentasikan orbital yang lain dengan menggunakan potensial inti efektif (effective core potential, ECP) atau pseudo-potensi. ECP adalah salah satu elektron operator yang menggantikan Coulombik dua-elektron dan operator pertukaran dalam persamaan HF valensi-elektron  $F^i \phi_i = \epsilon_i \phi_i$  yang muncul dari interaksi elektron inti dan elektron valensi.



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

## Pengurangan jumlah integral

1. Pencarian lokasi dan pembacaan nilai integral dari memori eksternal merupakan proses yang relatif lambat. Untuk menghindari penggunaan memori penyimpanan eksternal, Almlöf mengembangkan Metode SCF Langsung. Pada cara ini tidak ada  $(rs | tu)$  terpisahkan yang disimpan, tetapi masing-masing integral dua elektron dihitung ulang setiap kali nilainya diperlukan.



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

## EMSL Gaussian Basis Set Order Form

Last Update: Fri Sep 14 08:05:53 PDT 2001

[Help](#) | [Support](#) | [Disclaimer](#)


**Basis Sets:**    
 CRENDL/ECP  
 CRENS/ECP  
 Stuttgart R12/ECP  
 Stuttgart RSC 125/LCP  
 Stuttgart RSC Segmented/ECP  
 Stuttgart RSC ANO/ECP  
 SDB cc-pVTZ  
 SDB-cc-pwTZ

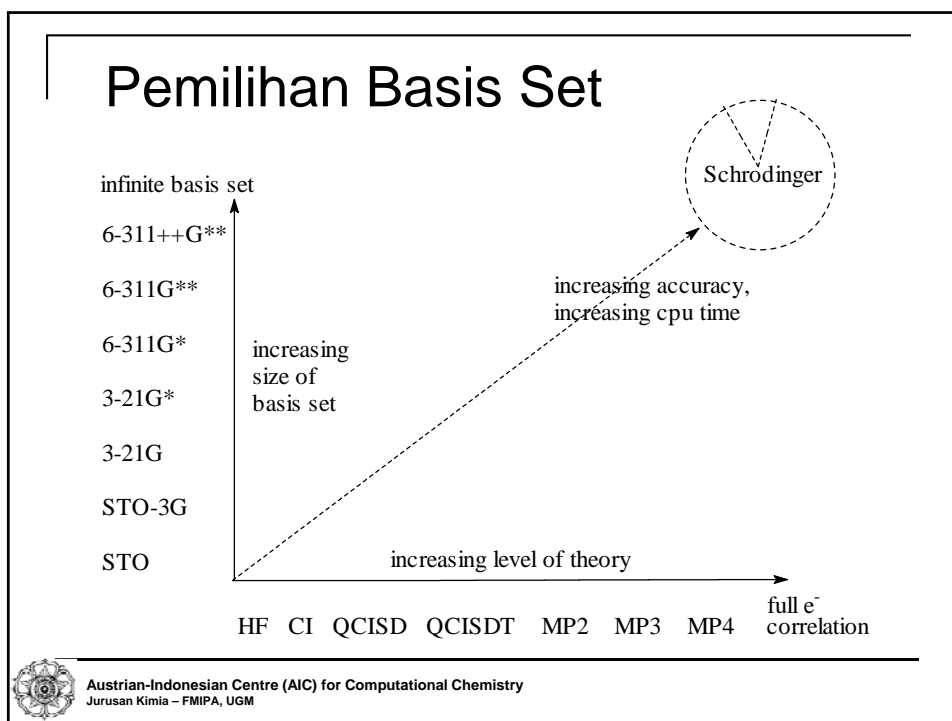
**Elements:**   
**Code:**

**Output Options:**

Optimize General Contractions  Show Supporting Basis Sets  
 ECPs  Show Supported Elements

Email:

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



## Tips pemilihan perhitungan

- Umumnya, keakuratan hasil tergantung pada tingkat korelasi elektron dan ukuran basis set yang digunakan.
- Biaya perhitungan (waktu cpu diperlukan) meningkat pesat sebagai ukuran basis set meningkat dan sebagai jumlah elektron korelasi meningkat.
- Kebanyakan perhitungan mewakili kompromi

