



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

KIMIA KOMPUTASI Mekanika Kuantum Semiempirik

Drs. Iqmal Tahir, M.Si.

Austrian-Indonesian Centre (AIC) for Computational Chemistry, Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Gadjah 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>

Sejarah Metoda Semiempirik

- 1930's Hückel treated π systems only
- 1952 Dewar PMO; first semi-quantitative application
- 1960's Hoffmann Extended Huckel; included σ bonds
- 1965 Pople CNDO; first useful MO program
- 1967 Pople INDO



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

Sejarah Metoda Semiempirik

- 1975 Dewar MINDO/3; was widely used
- 1977 Dewar MNDO
- 1985 Dewar AM1; added vdW attraction & H-bonding
- 1989 Stewart PM3; larger training set
- 1970's Zerner ZINDO; includes transition metals, parameterized for calculating UV-Vis spectra



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

Ciri pendekatan MO

- Metode harus cukup sederhana untuk dapat diaplikasikan pada molekul “sedang”
- Tidak mengurangi sifat dasar pada penentuan struktur
- Hasil dapat diinterpretasikan secara detail dan digunakan untuk menjelaskan hipotesis kualitatif.
- Berlaku umum untuk dapat memasukkan semua elektron efektif secara kimia.

Langkah mempercepat perhitungan

- Hanya memperhatikan elektron valensi
- Menggunakan minimum basis set (STO)



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

4

ZDO (Zero differential overlap)

- Meniadakan semua produk dari fungsi basis yang bergantung pada koordinat elektron yang sama jika berada pada atom yang berbeda.
- $\mu_A(i) \cdot v_B(i) = 0$
 $\mu, \nu, \lambda, \sigma =$ Fungsi basis

KONSEKUENSI ZDO

- Overlap matrik $s_{\mu\nu}$ direduksi menjadi “unit matriks”
- Integral satu-elektron yang melibatkan 3 pusat = 0
- Integral dua-elektron tiga dan empat pusat ditiadakan



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

5

NDDO (*Neglect of diatomic differential overlap*)

- Overlap Integral:

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \mu_B \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{AB}$$

- Operator satu-elektron

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z'_a}{|R_a - r|} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a v_a$$

$z'_a =$ muatan inti yang melibatkan “Core electrons”



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

6

- Integral satu-elektron

$$\langle \mu_A | h | \nu_A \rangle = \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - v_a | \nu_A \rangle - \sum_{a \neq A} \langle \mu_A | v_a | \nu_A \rangle$$

$$\langle \mu_A | h | \nu_B \rangle = \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - v_A - v_B | \nu_B \rangle$$

$$\langle \mu_A | v_c | \nu_B \rangle = 0$$

- Integral dua-elektron

$$\langle \mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \delta_{AC} \delta_{BD} \langle \mu_A \nu_B | \lambda_A \sigma_B \rangle$$



INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

- Meniadakan semua integral dua elektron untuk dua-pusat yang bukan jenis Coulombik.
- Energi total harus tidak bergantung pada rotasi koordinat sistem.
- Integral harus dibuat independen terhadap tipe orbital akibat dari integral satu elektron yang melibatkan dua fungsi berbeda pada atom yang sama dan operator v_a dari atom yang lain akan hilang.



- Integral satu-elektron

$$\langle \mu_A | h | \nu_A \rangle = -\delta_{\mu\nu} \sum_a \underbrace{\langle \mu_A | v_A | \mu_A \rangle}_{S=P}$$

- Integral dua-elektron

$$\langle \mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \delta_{\mu_A \lambda_C} \delta_{\nu_B \sigma_D} \underbrace{\langle \mu_A \nu_B | \mu_A \nu_B \rangle}_{s=p}$$

- “Surviving Integral”

$$\langle \mu_A \nu_A | \mu_A \nu_A \rangle = \langle \mu_A \mu_A | \mu_A \mu_A \rangle = J_{AA}$$

$$\langle \mu_A \nu_B | \mu_A \nu_B \rangle = J_{AB}$$



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

9

CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*)

- Hanya integral Coulomb untuk dua-elektron untuk satu- dan dua-pusat

$$\langle \mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \delta_{AC} \delta_{BD} \delta_{\mu\lambda} \delta_{\nu\sigma} \underbrace{\langle \mu_A \nu_B | \mu_A \nu_B \rangle}_{s=p}$$

- Integral satu-elektron = INDO

Tingkat Pendekatan :

$$NDDO < INDO < CNDO$$

Integral dua-elektron
dihitung

Integral dua-elektron diganti
Dengan dua parameter γ_{AA} dan γ_{BB}



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

10

PARAMETERISASI

Ab initio (minimum basis set) \longrightarrow kualitatif

$\begin{array}{c} ||| \\ \text{Semiempiris + parameterisasi} \\ \text{(NDO/INDO/NDDO)} \end{array}$

Pendekatan parameterisasi :

- Integral dapat dihitung dari bentuk fungsional orbital atomik
- Integral dapat dibuat parameter yang didasarkan pada data eksperimen dalam jumlah kecil (atomik)
- Integral dapat dibuat parameter yang didasarkan pada data eksperimen dalam jumlah besar (molekular)



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

11

MINDO (Modified INDO)

Parameterisasi mengandung :

Variabel diatomik dalam integral satu-elektron untuk dua-pusat (β_{AB}). (β_{AB}) harus diturunkan untuk semua pasangan atom terikat.

$$\begin{aligned} \langle \mu_A | h | \nu_B \rangle &= \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu_B \rangle \\ &= S_{\mu\nu} \beta_{AB} \langle I_\mu + I_\nu \rangle \end{aligned}$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \nu_B \rangle$$

Unsur yang terparameterisasi :

H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl



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

12

Modified NDDO

Terdapat tiga macam Modified NDDO :

MNDO = Modified Neglect of Diatomic Overlap

AM1 – Austin Model 1

PM3 = Parametric Method 3

■ Integral satu-elektron untuk satu-pusat

$$h_{\mu\nu} \langle \mu_A | h | \nu_A \rangle = \delta_{\mu\nu} u_{\mu} - \sum_{a \neq A} z'_A \langle \mu_A s_a | \nu_A s_a \rangle$$

$$u_{\mu} = \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - v_A | \mu_A \rangle$$

Energi 1-elektron = muatan inti + E.p semua inti yang lain.



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

13

■ Integral satu-elektron untuk dua-pusat

$$\begin{aligned} \langle \mu_A | h | \nu_B \rangle &= \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu_B \rangle \\ &= S_{\mu\nu} \frac{1}{2} \langle \beta_{\mu} + \beta_{\nu} \rangle \end{aligned}$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \nu_B \rangle$$

Overlap dihitung

(modified)

β = parameter “resonansi”
atomik

■ Integral dua-elektron untuk satu-pusat

$$\begin{aligned} \langle ss | ss \rangle &= G_{ss} & \langle pp | pp \rangle &= G_{pp} & G &= \text{Coulomb} \\ \langle sp | sp \rangle &= G_{sp} & \langle pp' | pp' \rangle &= G_{p2} & H &= \text{Exchange} \end{aligned}$$

$$\langle ss | pp \rangle = H_{sp}$$



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

14

Jenis parameter pada MNDO, AM1, PM3

- Eksponen orbital $\zeta_{s/p}$
- Term satu-elektron $U_{s/p}$ dan $\beta_{s/p}$
- Term dua-elektron G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p2} , H_{sp}
- Tolakan *core-core*, α
- a, b, c (tetapan pada AM1 dan PM3)



MNDO

- Tolakan “core-core”

$$V_{un}^{MNDO}(A, B) = z'_A z'_B \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle (1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}})$$

α = Parameter fitting

- Interaksi O-H dan NH diperlakukan berbeda

$$V_{un}(A-H) = z'_A z'_H \langle s_A s_H | s_A s_H \rangle \left(1 + \frac{e^{-\alpha_A R_{AH}}}{R_{AH}} + e^{-\alpha_H R_{AH}} \right)$$

- $\zeta_s = \zeta_p$ untuk atom ringan
- G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p2} , H_{ss} dari spektra atomik
- Berlaku untuk : H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg, Pb.



Keterbatasan dari MNDO

- Molekul yang sterik diprediksi terlalu tak stabil
- Cincin beranggota empat terlalu stabil
- Interaksi lemah, tidak realistik
- Energi aktivasi untuk reaksi pemutusan/pembentukan terlalu tinggi
- Struktur non-klasik tak stabil relatif terhadap struktur klasik
- Substituen yang mengandung oksigen pada cincin aromatis berada pada "out-of plane"
- Ikatan peroksida terlalu pendek $\sim 0.17\text{\AA}$
- Sudut C-X-C pada eter dan sulfida terlalu besar $\sim 90^\circ$



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

17

AM1

Fakta MNDO : Tolakan core-core terlalu besar
→ reparameterisasi dengan menggunakan fungsi Gaussian.

$$V_{nn}(A, B) = V_{nn}^{MNDO}(A, B) + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \times$$

$$\left(\sum_k a_{kA} e^{-b_{kA} (R_{AB} - C_{kA})^2} + \left(\sum_k a_{kB} e^{-b_{kB} (R_{AB} - C_{kB})^2} \right) \right)$$

a_{kB} , b_k , c_k hasil fitting data molekular

Berlaku untuk : H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl,
Zn, Ge, Br, I, Hg



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

18

Keterbatasan model AM1

- Dapat menghitung kuat ikatan hidrogen tetapi geometrinya salah
- Energi aktivasi lebih baik (d/p MNDO)
- Gugus alkil terlalu stabil 2 kkal/mol per $-\text{CH}_2-$
- Senyawa nitro terlalu tak stabil
- Ikatan peroksida terlalu pendek $\sim 0.17\text{\AA}$
- Senyawa pospor bermasalah jika atom berjarak 3 \AA
- Konformasi gaus dalam etanol lebih stabil d/p trans



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

19

PM3

- Otomatisasi proses optimasi G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p2} , H_{sp}
- Data yang lebih banyak dari pada MNDO dan AM1
- “*The best set of parameter*”
- Berlaku untuk : H, Li, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, dan At
- PM3(*tm*) transition metal



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

20

Kelemahan PM3

- Semua N_{sp^3} diprediksi piramidal
- Ikatan hidrogen terlalu pendek $\sim 0.1 \text{ \AA}$
- *Gaus* etanol lebih stabil daripada *trans*
- Ikatan Si dengan Cl, Br, I *underestimated*
- H_2NNH_2 diprediksi struktur C_{2h} ($=C_2$) ClF_3 diprediksi D_{3h} ($=C_{2v}$)
- Muatan pada atom nitrogen sering bertanda tidak realistik.



Kelemahan MNDO/AM1/PM3

- Halangan rotasi dari ikatan ganda parsial terlalu kecil
- Kurang teliti dalam memprediksi interaksi lemah (van der Waals, ikatan hidrogen).
- Problem untuk logam transisi diatasi dengan MNDO/d : dengan orbital d



Semi-ab initio Method 1 (SAM1)

- Mengganti semua integral dengan parameter
- Integral dua-elektron pada satu- dan dua-pusat dihitung langsung dari orbital atom

$$\langle \mu_A \nu_B | \mu_A \nu_B \rangle = f(R_{AB}) \langle \mu_A \nu_B | \mu_A \nu_B \rangle$$

- Menggunakan STO-3G
- Untuk atom : H, Li, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Fe, Cu, Br, I



Keunggulan dan keterbatasan semi empiris:

- Reduksi kecepatan perhitungan ($M^4 \rightarrow M^2$)
- Elektron korelasi sudah masuk, lewat parameterisasi bersumber data eksperimen
- Ketergantungan pada data MM tidak sebesar pada MM
- Bentuk fungsi/persamaan yang kompleks sulit “direparasi”
- “Zero-dimensional” seperti pada MM, karena hanya menggunakan basis set s, p \rightarrow hasil harus dibandingkan dengan eksperimen
- Dapat menghitung fungsi gelombang elektronik.



Prosedur perhitungan semiempirik:

- Buatlah model struktur 2D atau masukan struktur dari perhitungan MM, berkas sinar-X, atau sumber lain (database)
- mengoptimalkan struktur menggunakan metode MM untuk mendapatkan geometri awal yang baik
- memilih metode MO semiempirik
- menentukan muatan dan spin multiplisitas ($s = n + 1$)
- pilih titik atau optimasi geometri
- set batas kondisi penghentian (waktu, siklus, gradien)



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

Perbandingan Hasil

Mean errors relative to experimental measurements

| | <u>MINDO/3</u> | <u>MNDO</u> | <u>AM1</u> | <u>PM3</u> |
|-------------------------|----------------|-------------|------------|------------|
| ΔH_f , kcal/mol | 11.7 | 6.6 | 5.9 | -- |
| IP, eV | -- | 0.69 | 0.52 | 0.58 |
| μ , Debyes | -- | 0.33 | 0.24 | 0.28 |
| r, Angstroms | -- | 0.054 | 0.050 | 0.036 |
| α , degrees | -- | 4.3 | 3.3 | 3.9 |



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

Perbandingan Hasil

Enthalpy of Formation, kcal/mol

| | <u>MM3</u> | <u>PM3</u> | <u>Exp't</u> |
|--------------|------------|------------|--------------|
| ethane | -19.66 | -18.14 | -- |
| propane | -25.32 | -23.62 | -24.8 |
| cyclopropane | 12.95 | 16.27 | 12.7 |
| cyclopentane | -18.87 | -23.89 | -18.4 |
| cyclohexane | -29.95 | -31.03 | -29.5 |



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

Aplikasi perhitungan

- Perhitungan jalur reaksi (mekanisme)
- Penentuan intermediet reaksi dan struktur transisi
- Visualisasi interaksi orbital (pembentukan ikatan baru, memecah ikatan sebagai hasil reaksi)
- Bentuk molekul termasuk distribusi muatan mereka (kerapatan elektron)



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