

MONTE CARLO SIMULATION OF Zn²⁺ IN WATER-AMMONIA MIXED SYSTEM

SIMULASI MONTE CARLO SISTEM Zn²⁺ DALAM CAMPURAN AMONIAK-AIR

Himmatul Barroroh¹⁾, M. Utoro Yahya²⁾, Harno D. Pranowo²⁾

Program Studi Ilmu Kimia
Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada

Intisari

Kajian solvasi preferensial sistem Zn²⁺ dalam campuran amoniak-air 41,43%-molekul telah dilakukan melalui simulasi Monte Carlo menggunakan model potensial interaksi pasangan dan badan tiga. Potensial interaksi H₂O-H₂O, NH₃-NH₃, H₂O-NH₃, Zn²⁺-H₂O, Zn²⁺-NH₃, Zn²⁺-H₂O-H₂O, Zn²⁺-NH₃-NH₃ diambil dari literatur, sedangkan potensial badan tiga Zn²⁺-H₂O-NH₃ disusun dalam penelitian ini.

Fungsi potensial Zn²⁺-H₂O-NH₃ disusun dengan menghitung 2212 titik energi interaksi konfigurasi secara *ab initio* pada tingkat teori RHF antara molekul amoniak dan air pada ruang sekitar ion Zn²⁺. Himpunan basis yang digunakan adalah LANL2DZ ECP untuk Zn²⁺, SBKJC DZP ECP untuk O dan H, dan SBKJC VDZ ECP *augmented* untuk N. Hasil *fitting* persamaan potensial badan tiga dengan metode *Simplex-quasi Newton* dinyatakan sebagai:

$$V_{3b} = A_1 \left[-A_2 + (\pi - \varphi) \right]^2 \exp \left[-A_3 (r_1^2 + r_2^2) \right] \exp \left(-A_4 / r_3^{-2} \right) \left[(a^2 - r_1^2)(a^2 - r_2^2) \right]$$

V_{3b} dalam kJ/mol, r_1 , r_2 dan r_3 masing-masing adalah jarak Zn²⁺-O, Zn²⁺-N dan N-O dalam Å, φ adalah sudut H₂O-Zn²⁺-NH₃, $\pi=3,14$, a adalah batas *cut-off* dipilih 6 Å, $A_1=0,647566$ kJ/mol, $A_2=0,564364$, $A_3=0,155746$ Å⁻², $A_4=0,203131$ Å⁻².

Sistem simulasi terdiri dari 1 ion Zn²⁺, 123 molekul H₂O dan 87 molekul NH₃. Kondisi simulasi dibuat pada temperatur 263,15 K yang menghasilkan panjang sisi kotak simulasi 19,2012663 Å. Hasil simulasi menunjukkan bahwa solvasi preferensial kulit pertama Zn²⁺ terdiri atas rerata 1 molekul H₂O dan 5 molekul NH₃ dengan struktur geometri segitiga antipiramida. Penerapan potensial pasangan saja menunjukkan angka solvasi rerata 3 molekul H₂O dan 5 molekul NH₃. Sifat solvasi Zn²⁺ sangat mudah mengalami pertukaran. Potensial badan tiga menggeser nilai maksimum energi interaksi pasangan Zn²⁺-H₂O dan Zn²⁺-NH₃ sekitar 25,10-29,29 kJ/mol. Energi interaksi badan tiga Zn²⁺-H₂O-NH₃ dengan kontribusi rerata 21,80 kJ/mol, lebih berpengaruh terhadap energi interaksi badan tiga Zn²⁺-H₂O-H₂O dibanding Zn²⁺-NH₃-NH₃. Terdapat kelebihan kelimpahan molekul NH₃ pada kulit solvasi pertama sebesar 41,57% dibanding fasa ruah.

Kata kunci: *Simulasi MC, potensial badan tiga, solvasi preferensial*

1) Mahasiswa, alamat: Jl. MT Haryono XA/1072 A Malang 65144, himmab@lycos.com

2) Jurusan Kimia FMIPA UGM, Sekip PO BOX Bls.21.Jogjakarta, 55281

SIMULASI MONTE CARLO SISTEM Zn²⁺ DALAM CAMPURAN AMONIAK-AIR

MONTE CARLO SIMULATION OF Zn²⁺ IN WATER-AMMONIA MIXED SYSTEM

Himmatul Barroroh¹⁾, M. Utoro Yahya²⁾, Harno D. Pranowo²⁾

Program Studi Ilmu Kimia
Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada

Abstract

Monte Carlo Simulation of Zn²⁺ in 41.43 mol% water-ammonia mixed system was carried out using pair potential including three-body potential in order to study preferential solvation system. Interaction potential of H₂O-H₂O, NH₃-NH₃, H₂O-NH₃, Zn²⁺-H₂O, Zn²⁺-NH₃, Zn²⁺-H₂O-H₂O, Zn²⁺-NH₃-NH₃ were adopted from literature while three-body potential of Zn²⁺-H₂O-NH₃ was constructed in this study.

Potential function of Zn²⁺-H₂O-NH₃ was constructed by collecting 2212 interaction energy points between ammonia and water molecules around Zn²⁺ ion. The energy of the system was calculated by ab initio method at RHF level of theory using LANL2DZ ECP basis set for Zn²⁺, SBKJC DZP ECP for O and H atoms, and SBKJC VDZ ECP augmented for N atom. Fitting function result of three-body potential by Simplex-quasi Newton method was written as:

$$V_{3b} = A_1 \left[-A_2 + (\pi - \varphi) \right]^2 \exp \left[-A_3 (r_1^2 + r_2^2) \right] \exp \left(-A_4 / r_3^{-2} \right) \left[(a^2 - r_1^2)(a^2 - r_2^2) \right]$$

where V_{3b} in kJ/mol, r_1 , r_2 and r_3 were distance (Å) of Zn²⁺-O, Zn²⁺-N, and N-O respectively, φ is H₂O-Zn²⁺-NH₃ angle in radian, $\pi=3.14$, a is cut-off limit set as 6 Å, $A_1=0.647566$ kJ/mol, $A_2=0.564364$, $A_3=0.155746$ Å⁻², $A_4=0.203131$ Å⁻².

Simulation system consisted of 1 ion Zn²⁺, 123 H₂O molecules, and 87 NH₃ molecules. Temperature of the system was set at 263.15 K resulted simulation box lenght of 19.2012663 Å. The result showed that first solvation shell of Zn²⁺ consist of average 1 H₂O molecule and 5 ammonia molecules with geometry structure of trigonal antipyramida. Applying pair potential only led to first solvation shell of average 3 H₂O molecules and 5 NH₃ molecules. Ligand exchange reaction was particularly easy to occur between first and second solvation sphere of Zn²⁺. Three-body potential affects to shift pair interaction energy maximum of Zn²⁺-H₂O and Zn²⁺-NH₃ about 25.10-29.29 kJ/mol. Three-body potential energy of Zn²⁺-H₂O-NH₃ with everage contribution of 21.80 kJ/mol favourably affects three-body potential of Zn²⁺-H₂O-H₂O compare with Zn²⁺-NH₃-NH₃. There was an excess amount of NH₃ in the first solvation shell about 41.57% compare with the bulk.

Key words: *MC simulation, three-body potential, preferential solvation*

3) Mahasiswa, alamat: Jl. MT Haryono XA/1072 A Malang 65144, himmab@lycos.com

4) Jurusan Kimia FMIPA UGM, Sekip PO BOX Bls.21.Jogjakarta, 55281

PENDAHULUAN

Unsur-unsur logam seng (Zn) dalam tubuh kita memiliki peranan yang cukup penting dalam proses metabolisme. Kelimpahan Zn di dalam tubuh manusia termasuk kedua terbesar dari seluruh logam transisi setelah besi. Pada kondisi fisiologis Zn berada dalam keadaan kation divalen, baik yang merupakan kation bebas dalam pelarut maupun yang terikat dengan molekul lainnya. Seng memiliki fungsi khusus yang cukup penting sebagai katalis untuk beberapa reaksi kimia dan biologis. Fungsi khususnya ini sangat berkaitan dengan kemampuan pembentukan konformasi struktural tertentu dari suatu protein (Kaim dan Schwederski, 1994).

Ikatan kimia yang terjadi antara seng dan molekul biologis merupakan ikatan koordinasi pada gugus fungsi rantai samping asam amino khususnya pada proton asamnya (Yazal dan Pang, 2000). Rulíšek dan Havlas (1999) telah melakukan pemodelan interaksi ion Zn^{2+} dengan beberapa jenis residu asam amino sebagai struktur solvasi. Dari penelitian tersebut diketahui bahwa jarak logam-ligan dan energi reaksi kompleks hidrat monosubstitusi sangat tergantung pada jumlah ligan pada lingkungan koordinasi pertama dan geometri koordinasinya.

Kajian struktur solvasi ion dalam pelarut telah menjadi hal yang sangat menarik banyak kimiawan, karena pengetahuan tentang struktur solvasi di sekitar ion menjadi dasar bagi interpretasi kuantitatif sifat-sifat keseimbangan dan kinetika reaksi kimia (Inada et al., 1999), seperti angka solvasi dan laju pertukaran pelarut di sekitar ion serta energi interaksi ion dengan pelarut (Ohtaki dan Radnai, 1993).

Interaksi zarut-pelarut dalam sistem cairan multikomponen telah mendapatkan perhatian dalam beberapa penelitian, perilaku ion dalam pelarut campuran diinterpretasikan dalam istilah solvasi preferensial yaitu sel solvasi

pertama dapat memiliki komposisi yang berbeda dari komposisi pelarut ruah. Narusawa dan Nakanishi (1980) mensimulasi struktur solvasi dari cairan sistem terner Lennard-Jones dan mendapatkan fakta bahwa solvasi preferensial tergantung baik pada perbedaan interaksi tarikan kedua pelarut terhadap zarut maupun pada sifat termodinamik larutan binernya. Penelitian teoritis lain yang bersifat kasuistik antara lain Na^+ (Tanabe dan Rode, 1988), Li^+ (Kheawsrikul et al., 1989), Mg^{2+} (Kheawsrikul et al., 1991), dan Cu^{2+} (Pranowo dan Rode, 2000) dalam sistem amoniak-air.

Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa interaksi suatu ion dengan pelarut campuran bersifat karakteristik untuk sistem tersebut, yaitu tergantung pada interaksi ion dengan masing-masing pelarut dan antara pelarut dengan pelarut. Terdapat fakta bahwa untuk ion dengan muatan yang sama atau jejari ionik yang mirip memberikan fenomena solvasi preferensial yang berbeda. Untuk itu pada penelitian ini akan dikaji perilaku solvasi preferensial ion Zn^{2+} di dalam campuran amoniak-air dengan menggunakan metode simulasi Monte Carlo.

Potensial intermolekuler yang merupakan fungsi yang bergantung jarak antar partikel menggambarkan interaksi yang terjadi antar molekul (Kihara, 1978). Energi interaksi intermolekuler yang juga disebut dengan energi potensial intermolekuler merupakan penjumlahan total energi interaksi sampai N badan sistem.

$$V(1,2,3,\dots) = \frac{1}{2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{3} \sum_{i>j>k} \frac{1}{r_{ijk}} + \dots \quad (1)$$

indeks i,j,k,\dots mengacu pada jumlah molekul dalam sistem. V_2 merupakan potensial badan dua. Suku V_3 adalah potensial badan tiga yang menghitung energi

fraksi yang disebabkan khususnya oleh polarisasi dan tolakan sterik. Suku badan empat dan seterusnya diduga mempunyai kontribusi yang kecil. Potensial badan N dapat didefinisikan sebagai perbedaan antara total energi molekul dan penjumlahan energi kompleks molekul yang terpisah.

Potensial pasangan menggambarkan energi interaksi di antara dua partikel, diperoleh melalui persamaan:

$$V_2(i,j) = E(i,j) - (E(i) + E(j)) \quad (2)$$

$V_2(i,j)$ adalah potensial pasangan, $E(i,j)$ adalah energi sistem pasangan dan $E(i)$ serta $E(j)$ adalah energi partikel individu. Potensial badan tiga dinyatakan sebagai:

$$V_3(i,j,k) = E(i,j,k) - (E(i) + E(j) + E(k)) - \sum V_2(i,j) \quad (3)$$

$V_3(i,j,k)$ adalah potensial badan tiga dan $E(i,j,k)$ adalah energi sistem badan tiga.

Penggunaan potensial pasangan sebagai satu-satunya model interaksi suatu sistem kation-pelarut, terutama untuk kation divalen atau yang lebih tinggi telah memberikan kesalahan yang cukup besar pada penentuan struktur solvasi ion secara teoritis. Kesalahan energetiknya dapat mencapai 32% untuk $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Tongraar et al., 1997), 18% untuk $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Hannongbua et al., 1992), 27,2% untuk $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^+$, 20,5% untuk $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (Pranowo et al., 1999) dan 23% untuk $[\text{Li}(\text{NH}_3)_6]^+$ (Hannongbua, 1998). Untuk itu telah banyak disarankan penggunaan jenis potensial dari interaksi yang lebih tinggi yaitu potensial badan tiga untuk memperbaiki kesalahan tersebut.

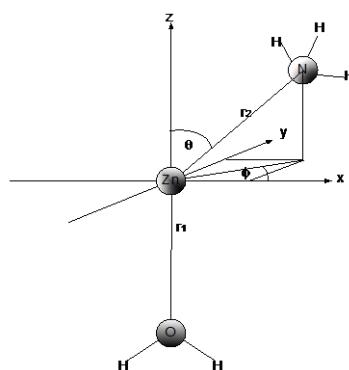
Penelitian ini bertujuan untuk melakukan kajian struktur solvasi preferensial ion Zn^{2+} dalam campuran amoniak-air dengan menggunakan metode simulasi Monte Carlo berdasarkan model interaksi pasangan dan interaksi badan tiga dalam sistem. Parameter yang ingin dikaji adalah sifat statis struktur solvasi

preferensial Zn^{2+} dalam campuran amoniak-air, yaitu angka solvasi, distribusi jejari, sudut $H_2O-Zn^{2+}-H_2O$, $H_2O-Zn^{2+}-NH_3$ dan $NH_3-Zn^{2+}-NH_3$ serta energi sistem.

METODOLOGI

1. Penyusunan potensial badan tiga $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$

Sejumlah 2212 titik konfigurasi potensial badan tiga $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$ dihitung energinya secara *ab initio* pada tingkat *RHF* menggunakan himpunan basis LANL2DZ ECP untuk Zn^{2+} , SBJKC DZP ECP untuk atom O dan H, serta SBKJC VDZ ECP *augmented* untuk atom N (Marini et al., 1996 dan Hannongbua et al., 1992). Konfigurasi molekul amoniak maupun air dibuat masing-masing pada simetri C_{3v} dan C_{2v} , sesuai geometri eksperimental yaitu jarak O-H=0,9602 Å dan sudut H-O-H=104,47° (Kuchitsu dan Morino, 1965 dalam Marini et al., 1996) serta jarak N-H=1,0124 Å dan sudut H-N-H=106,67° (Benedict dan Plyler, 1985 dalam Hannongbua et al., 1992). Molekul amoniak dan air diletakkan di ruang sekitar ion Zn^{2+} dengan mengubah-ubah parameter jarak $1,6 \leq r_{Zn^{2+}-NH_3} \leq 6 \text{ \AA}$, jarak $1,6 \leq r_{Zn^{2+}-H_2O} \leq 6 \text{ \AA}$, dan sudut $0^\circ < \theta < 180^\circ$, $0^\circ < \phi \leq 60^\circ$ (gambar 1).



Gambar. 1 Parameter konfigurasi sistem $Zn^{2+}-H_2O- NH_3$ untuk menentukan titik-titik energi sebagai masukan *fitting* persamaan fungsi potensial badan tiga

Energi interaksi badan tiga dihitung dengan rumus:

$$V_{3b} = \{E_{ML_WL_A} - E_M - E_{L_W} - E_{L_A}\} - \{V_{2bML_W}\} - \{V_{2bML_A}\} - \{V_{2bL_WL_A}\} \quad (4)$$

M adalah logam, L_W dan L_A masing-masing adalah ligan air dan amoniak. Parameter fungsi potensial badan tiga ditentukan dengan *fitting* menggunakan algoritma *Simplex-quasi Newton*. Persamaan hasil *fitting* digunakan sebagai masukan untuk simulasi Monte Carlo.

2. Simulasi Monte Carlo

Simulasi Monte Carlo dilakukan pada ensambel kanonik yang dalam satu kotak simulasi terdiri atas 1 ion Zn^{2+} , 123 molekul air dan 87 molekul amoniak pada 263,15 K. Kerapatan campuran amoniak-air yang diperoleh dari eksperimen pada temperatur ini, yaitu 0,88256 gr/cm³ menghasilkan panjang kotak sebesar 19,2012663 Å. Simulasi memerlukan tiga buah potensial pasangan untuk interaksi pelarut-pelarut H_2O-H_2O , NH_3-NH_3 , H_2O-NH_3 , dua interaksi pasangan ion-pelarut $Zn^{2+}-H_2O$ dan $Zn^{2+}-NH_3$ serta tiga potensial badan tiga $Zn^{2+}-H_2O-H_2O$, $Zn^{2+}-NH_3-NH_3$ dan $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$. Seluruh potensial diambil dari literatur kecuali potensial badan tiga $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$ yang disusun dalam penelitian ini. Kondisi batas berulang dan *cutoff* sepanjang separuh kotak diterapkan pada sistem, dan konfigurasi awal disusun secara acak. Analisis struktur dan energi sistem dievaluasi atas dasar 3 juta konfigurasi sistem yang diperoleh setelah sistem mencapai kesetimbangan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik potensial badan tiga $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$ telah diteliti pada bagian awal penelitian ini yang menunjukkan bahwa potensial badan tiga $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$ bersifat tolakan, pada jarak ion ligan di sekitar 2 Å pada struktur oktahedral,

kontribusi potensial ini sekitar 50,208 kJ/mol terhadap kontribusi potensial pasangan. Potensial badan tiga tidak lagi efektif pada jarak ion ligan lebih dari 5 Å. (Barroroh et al., 2002).

Hasil persamaan *fitting* potensial badan tiga Zn²⁺-H₂O-NH₃ dengan metode *Simplex-quasi Newton* adalah:

$$V_{3b} = A_1 \left[-A_2 + (\pi - \varphi) \right]^2 \exp \left[-A_3 (r_1^2 + r_2^2) \right] \\ \exp \left(-A_4 / r_3^{-2} \right) \left[(a^2 - r_1^2)(a^2 - r_2^2) \right] \quad (5)$$

V_{3b} dalam kJ/mol, r_1 , r_2 dan r_3 berturut-turut adalah jarak Zn-O, Zn-N dan O-N, $\pi=3,14$, φ adalah sudut NH₃-Zn-H₂O dalam radian, $A_1=0,647566$ kJ/mol, $A_2=0,564364$, $A_3=0,155746$ Å⁻², $A_4=0,203131$ Å⁻², a adalah batas *cut-off* dipilih 6 Å.

Simulasi Monte Carlo dilakukan dengan menggunakan suatu kotak simulasi yang berbentuk kubus, sistem merupakan Zn²⁺ dalam campuran amoniak-air 41,43%-molekul, terdiri atas 1 ion Zn²⁺, 87 molekul NH₃ serta 123 molekul air. Simulasi dilakukan pada suhu 263,15 K, dimaksudkan agar sistem tetap berada dalam fasa cair. Dari data eksperimental diperoleh densitas sebesar 0,88256 g/cm³, sehingga diperoleh panjang sisi kotak simulasi 19,2012663 Å.

Pengukuran sifat sistem dilakukan dengan mengambil contoh ensambel sejumlah 3.000.000 contoh konfigurasi pada kondisi keseimbangan. Struktur solvasi sistem Zn²⁺ dalam campuran 41,43% amoniak-air dikaji berdasarkan data distribusi jejari Zn²⁺-H₂O dan Zn²⁺-NH₃, distribusi angka solvasi Zn²⁺ terhadap H₂O dan NH₃ serta distribusi sudut dalam sistem. Dalam penelitian ini akan dikaji struktur solvasi yang hanya menggunakan model potensial pasangan saja dan yang

melibatkan potensial badan tiga. Distribusi jejeri disajikan dalam table 1 dan gambar 2.

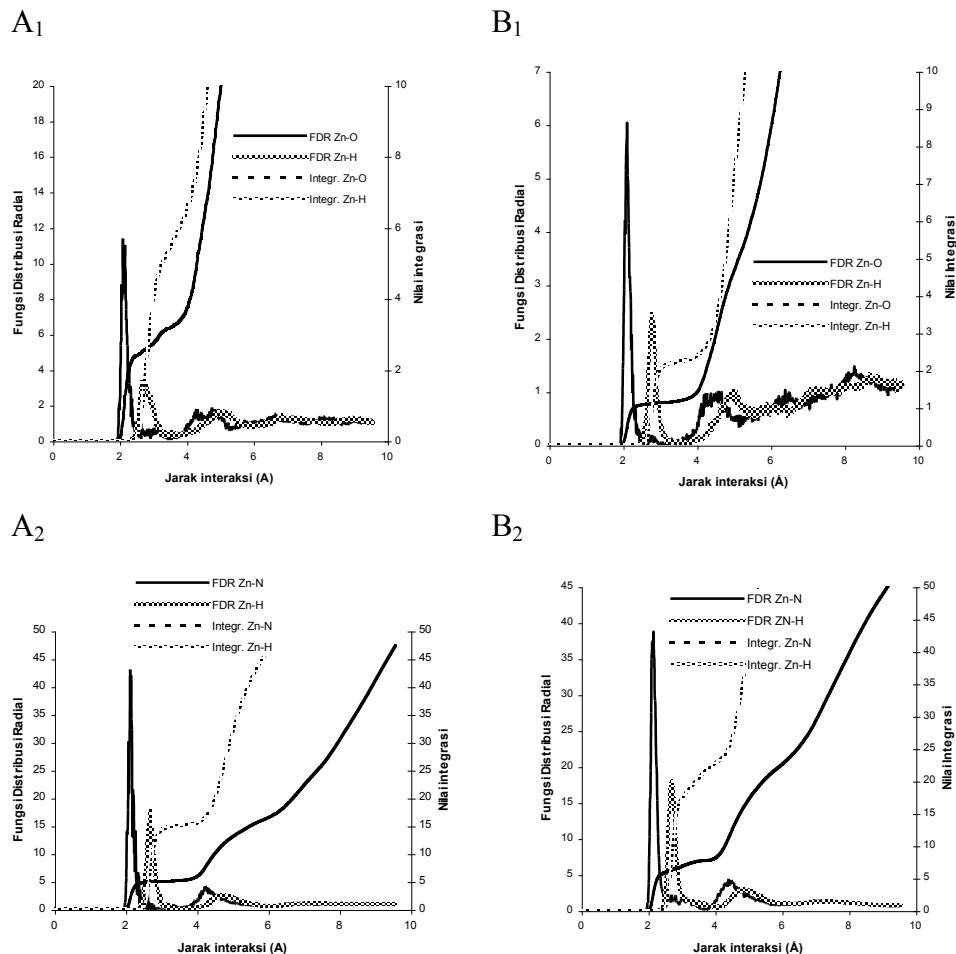
Tabel. 1 Fungsi Distribusi Radial $g_{\alpha\beta}(r)$ Zn²⁺-H₂O dan Zn²⁺-NH₃ hasil simulasi

α	β	r_{M1}	r_{m1}	$n_{\alpha\beta}(m1)$	r_{M2}	r_{m2}	$n_{\alpha\beta}(m2)$
	2b						
Zn	O	2,11	3,56	2,81	4,86	5,44	7,89
Zn	H _O	2,66	3,90	6,21	5,14	5,89	28,62
Zn	N	2,14	3,13	5,11	4,29	6,10	13,55
Zn	H _N	2,69	3,73	15,13	4,78	5,71	43,52
	2b+3b						
Zn	O	2,21	3,02	1,04	4,39	5,26	6,78
Zn	H _O	2,78	3,65	2,25	5,02	5,60	12,18
Zn	N	2,17	3,16	5,07	4,43	5,98	13,17
Zn	H _N	2,71	3,20	18,57	4,92	5,83	60,41

Keterangan: r_{M1}, r_{M2} dan r_{m1}, r_{m2} adalah jarak maksimum pertama, kedua dan jarak minimum pertama, kedua dalam Å, $n_{\alpha\beta}(m1)$ dan $n_{\alpha\beta}(m2)$ adalah angka integtrasi rerata untuk interval $0-r_{m1}$ dan $r_{m1}-r_{m2}$.

Penyertaan potensial badan tiga menggeser jarak Zn-O sebesar 0,01 Å dari 2,11 Å sedang untuk jarak Zn-N sebesar 0,03 Å dari 2,14 Å. Jika dibandingkan dengan hasil simulasi Zn²⁺ dalam air dan Zn²⁺ dalam amoniak saja (Marini et al., 1996 dan Hannongbua et al., 1992) tampak bahwa terjadi pemendekan jarak maksimum kulit pertama. Jarak maksimum pertama Zn-O dalam pelarut air saja adalah 2,20 Å sedangkan Zn-O dalam campuran amoniak air adalah 2,12 Å berkurang sebesar 0,08 Å. Jarak maksimum pertama Zn-N dalam pelarut amoniak saja adalah 2,22 Å sedangkan dalam campuran amoniak-air adalah 2,17 Å berkurang sebesar 0,05 Å. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi badan tiga Zn²⁺-H₂O-NH₃ memberikan efek tolakan tidak sekuat interaksi Zn²⁺-H₂O-H₂O dan Zn²⁺-NH₃-NH₃. Akan tetapi hal ini justru memberikan hasil yang relatif mendekati hasil eksperimen dengan EXAFS (Inada et al., 1999), yaitu jarak keseimbangan Zn-H₂O adalah 2,07 Å.

Jarak maksimum pertama untuk Zn-H baik atom hidrogen yang berasal dari H_2O maupun NH_3 , berturut-turut adalah 2,66 Å dan 2,69 Å untuk model yang hanya menggunakan potensial pasangan dan 2,78 Å dan 2,71 Å untuk model yang menyertakan potensial badan tiga. Dari fakta ini dapat dipahami bahwa orientasi H_2O maupun NH_3 mengarahkan atom N dan O ke ion pusat untuk kedua model. Orientasi semacam ini akan memaksimalkan interaksi tarikan elektrostatik dan meminimalkan interaksi tolakan.



Gambar. 2 Fungsi Distribusi Radial Zn-O, Zn-H dan Zn-N, Zn-H serta nilai integrasinya untuk model interaksi potensial pasangan saja (A₁ dan A₂) dan model interaksi yang melibatkan potensial badan tiga (B₁ dan B₂).

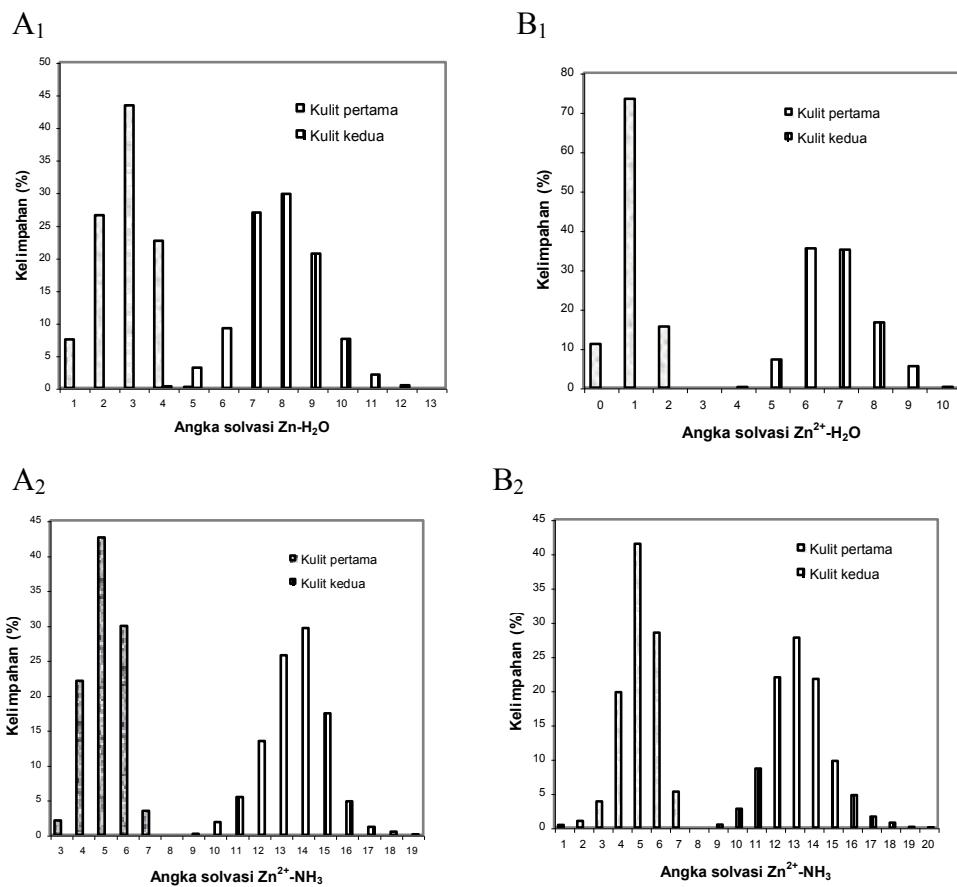
Nilai integrasi rerata kulit solvasi pertama dan kedua juga ditunjukkan pada tabel 1. Nilai integrasi rerata Zn-O dan Zn-N kulit pertama untuk model yang hanya melibatkan potensial pasangan berturut-turut adalah 2,81 dan 5,11 sedangkan untuk model yang melibatkan potensial badan tiga adalah 1,04 dan 5,07. Potensial badan tiga mengurangi jumlah ligan tersolvasi pada kulit pertama dari kira-kira 8 menjadi 6.

Nilai integrasi rerata untuk atom H dari H_2O adalah 2 bersesuaian dengan 1 molekul H_2O dan 15-21 untuk NH_3 bersesuaian dengan 5-7 molekul NH_3 pada kulit solvasi pertama model yang melibatkan potensial badan tiga. Untuk model yang hanya menggunakan potensial pasangan saja, nilai integrasi rerata atom H pada kulit solvasi pertama berkisar antara 4-6 untuk H_2O bersesuaian dengan 2-3 molekul H_2O , serta 10-15 untuk NH_3 bersesuaian dengan 3-5 molekul NH_3 . Pelibatan ketiga jenis potensial badan tiga hanya mengurangi jumlah molekul H_2O tersolvasi pada kulit pertama tetapi tidak terlalu mempengaruhi jumlah molekul NH_3 . Hal ini menunjukkan bahwa potensial badan tiga $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ lebih mempengaruhi interaksi $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ dari pada $\text{Zn}^{2+}\text{-NH}_3\text{-NH}_3$, kecenderungan ini juga dikonfirmasikan oleh pengurangan panjang jarak maksimum Zn-O yang lebih besar yaitu sebesar 0,08 Å daripada pengurangan jarak Zn-N yang sebesar 0,05 Å di atas. Gambaran yang lebih terperinci tentang kulit solvasi ditunjukkan pada gambar 3.

Distribusi angka solvasi juga menunjukkan tidak stabilnya struktur solvasi pada kulit pertama dengan munculnya beberapa angka solvasi pada satu kulit. Akan tetapi pada penyertaan potensial badan tiga diperoleh kelimpahan suatu angka solvasi yang lebih tinggi daripada yang lain, yaitu 1 untuk H_2O dan 5 untuk

NH_3 . Dekatnya angka solvasi pada kulit pertama dan kedua menunjukkan kemudahan terjadinya pertukaran ligan dari kulit solvasi pertama dan kedua.

Proses pertukaran ligan lebih mudah terjadi untuk model yang menggunakan potensial pasangan saja, fenomena ini tampak dari saling tumpang tindihnya angka solvasi untuk kulit pertama dan kedua, sehingga cukup sulit untuk menentukan batas kulit solvasi pertama dan kedua. Hal ini dikarenakan terlalu kuatnya interaksi tarikan potensial pasangan ion Zn^{2+} terhadap ligan yang terasa sampai pada kulit solvasi kedua, efek tolakan badan tiga mengoreksi interaksi tarikan yang terlalu kuat tersebut.

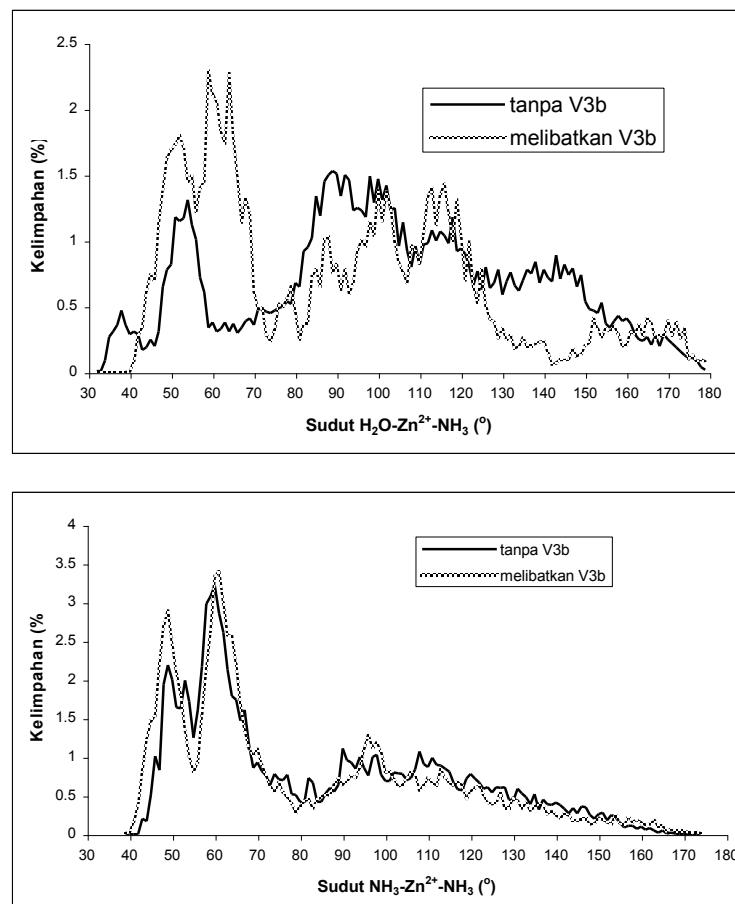


Gambar. 3 Distribusi angka solvasi $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Zn}-\text{NH}_3$ untuk model interaksi potensial pasangan saja (A₁ dan A₂) dan model interaksi yang melibatkan potensial badan tiga (B₁ dan B₂).

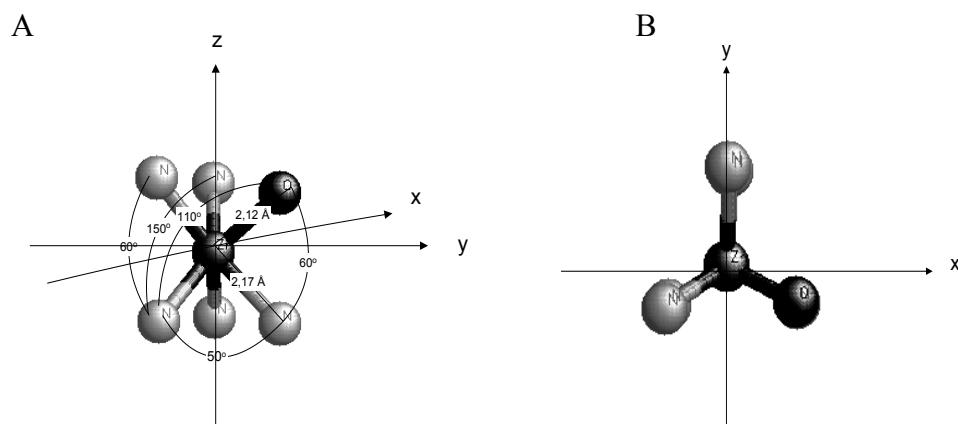
Struktur solvasi di sekitar Zn^{2+} akan dapat ditentukan dengan lebih sempurna dengan menganalisis distribusi sudut (gambar 4). Pada hasil simulasi yang melibatkan potensial badan tiga tidak terdapat distribusi sudut $H_2O-Zn^{2+}-H_2O$ karena hanya terdapat satu molekul H_2O pada kulit solvasi pertama. Secara umum tampak bahwa distribusi sudut $H_2O-Zn^{2+}-NH_3$ lebih banyak termodifikasi daripada distribusi sudut $NH_3-Zn^{2+}-NH_3$ dengan disertakannya potensial badan tiga.

Distribusi sudut $H_2O-Zn^{2+}-H_2O$ memiliki satu puncak tajam pada sekitar 50° dan puncak kecil pada sekitar 90° . Distribusi sudut $H_2O-Zn^{2+}-NH_3$ tanpa melibatkan potensial badan tiga terdapat tiga puncak yang agak jauh terpisah yaitu pada sekitar 50° , 100° dan 140° yang diikuti puncak minor pada 170° . Distribusi sudut $H_2O-Zn^{2+}-NH_3$ dengan melibatkan potensial badan tiga memiliki empat puncak yang dapat dibedakan dengan jelas yaitu sekitar 50° , 60° , 100° dan 150° yang melebar sampai 170° . Muncul puncak tajam pada 60° yang membedakan dengan distribusi sudut tanpa penyertaan potensial badan tiga. Distribusi sudut $NH_3-Zn^{2+}-NH_3$ tidak menunjukkan perbedaan untuk kedua model yaitu terdapat empat puncak pada 50° , 60° , 100° dan 150° . Dari distribusi sudut tersebut dapat disimpulkan bahwa struktur solvasi kulit pertama Zn^{2+} dalam campuran amoniak air 41,43%-molekul dengan menggunakan potensial pasangan saja merupakan suatu bentuk segiempat antipiramida dengan jumlah molekul air 2-3 dan molekul amoniak 5-6. Molekul H_2O cenderung untuk berada saling berdekatan, tidak terdapat kemungkinan dua molekul H_2O berada pada posisi trans satu sama lain.

Struktur solvasi kulit pertama dengan melibatkan potensial badan tiga merupakan suatu bentuk segitiga antipiramida dengan jumlah molekul air satu dan lima molekul amoniak. Struktur tersebut dapat dilihat pada gambar 5.

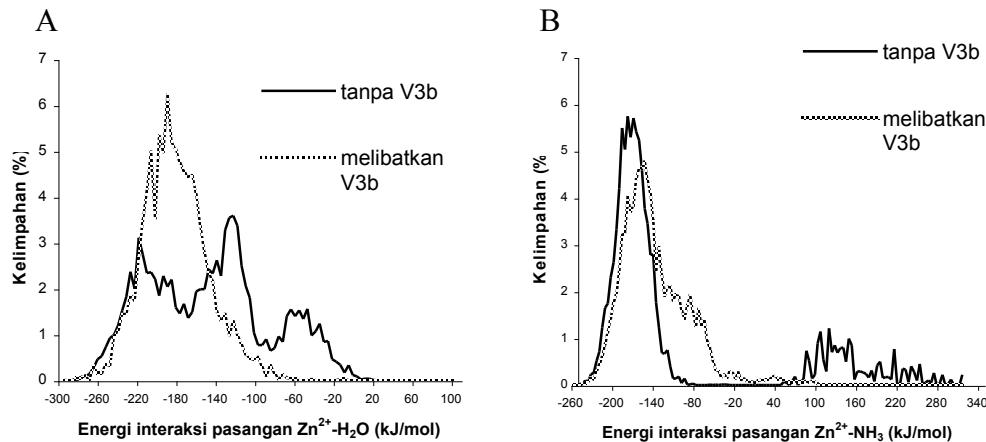


Gambar. 4 Distribusi sudut $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ dan $\text{NH}_3-\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$.



Gambar. 5 Struktur solvasi kulit pertama Zn^{2+} dalam campuran amoniak air 41,43%-molekul dengan melibatkan potensial badan tiga tanpa atom H pada perspektif 3 dimensi (A) dan perspektif 2 dimensi (B).

Analisa distribusi energi terdiri atas energi potensial pasangan dan badan tiga:

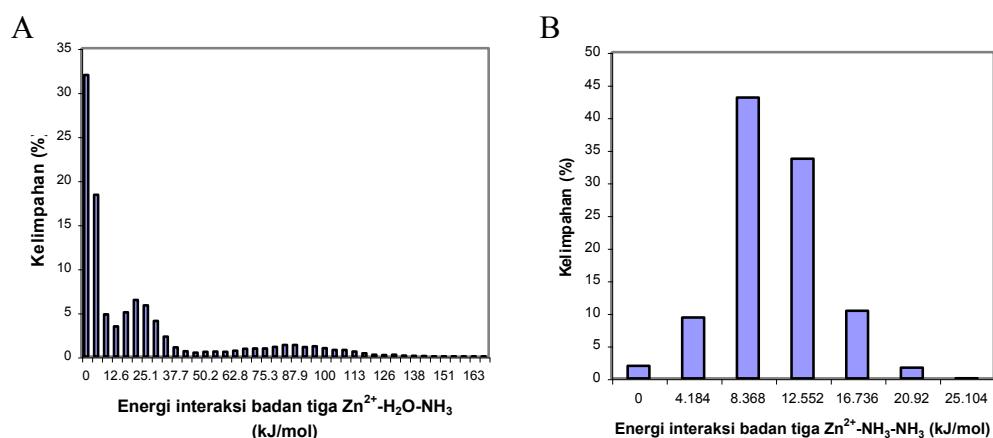


Gambar. 6 Perbandingan distribusi energi interaksi pasangan Zn^{2+} - H_2O (A) dan Zn^{2+} - NH_3 (B) untuk model interaksi potensial pasangan saja dan model interaksi yang melibatkan potensial badan tiga.

Penyertaan potensial badan tiga akan menggeser energi interaksi pasangan menjadi lebih kurang negatif. Pada interaksi Zn^{2+} - H_2O menggeser puncak dari $-217,67$ kJ/mol kepada $-188,28$ kJ/mol sedangkan pada interaksi Zn^{2+} - NH_3 menggeser puncak dari $-175,73$ kJ/mol menjadi $-150,62$ kJ/mol. Hal ini berarti bahwa potensial badan tiga mengurangi interaksi tarikan pada potensial pasangan. Efek potensial badan tiga juga menfokuskan energi interaksi pasangan kepada suatu kisaran titik energi dan menghilangkan kemungkinan munculnya konfigurasi dengan energi interaksi pasangan positif yang dapat terjadi pada interaksi jarak pendek, hal ini tampak pada melebarnya kisaran energi dengan menggunakan potensial pasangan saja sampai kepada nilai yang positif.

Distribusi interaksi potensial badan tiga dapat dilihat pada gambar 7. Data energi interaksi badan tiga pada kulit pertama hanya melibatkan Zn^{2+} - H_2O - NH_3 dan Zn^{2+} - NH_3 - NH_3 , distribusi interaksi potensial badan tiga Zn^{2+} - H_2O - H_2O tidak dapat diketahui karena pada integrasi rerata angka solvasi kulit pertama hanya terdapat 1 molekul H_2O .

Energi interaksi badan tiga Zn^{2+} - H_2O - NH_3 berada pada rentang 0-167,36 kJ/mol dengan rerata 21,80 kJ/mol. Terdapat tiga puncak signifikan yaitu pada sekitar energi 0-4,18 kJ/mol, 20,92 kJ/mol dan puncak lebar dengan kelimpahan kecil pada sekitar 83,68 kJ/mol. Ini berkaitan dengan struktur solvasi kulit pertama dan karakteristik potensial badan tiga pada sekitar jarak keseimbangan, energi 0-4,18 kJ/mol yang cukup melimpah merupakan karakteristik untuk sudut H_2O - Zn^{2+} - NH_3 yang besar (150° - 170°), sementara energi sebesar 20,92 kJ/mol berkaitan dengan sudut H_2O - Zn^{2+} - NH_3 di sekitar 100° , sedangkan energi tinggi sebesar 83,68 kJ/mol yang hanya sedikit tersampel berasal dari interaksi dengan sudut H_2O - Zn^{2+} - NH_3 sekitar 60° .



Distribusi energi Zn^{2+} - NH_3 - NH_3 tidak terlalu menyebar berada pada rentang 0-25,10 kJ/mol dengan rerata 10,29 kJ/mol. Hal ini berkaitan dengan pengamatan yang menyatakan bahwa rotasi molekul amoniak di sekitar sumbu

dipolnya pada struktur tetrahedral dan oktahedral tidak terlalu mengubah energi interaksi badan tiga (Hannongbua et al., 1992).

Kulit solvasi kedua memberikan rerata 7 molekul air dan 13 molekul amoniak sehingga terdapat total 20 molekul pada kulit solvasi kedua. Jumlah ini memprediksi terlalu tinggi, karena interaksi terbesar kulit solvasi pertama dengan kedua secara teoritis didominasi oleh ikatan hidrogen. Dengan asumsi ikatan hidrogen tersebut maka prediksi jumlah molekul pada kulit kedua adalah 17 sesuai dengan 17 atom H dari H_2O dan NH_3 . Data eksperimental *EXAFS* hidrasi Zn^{2+} kulit solvasi kedua sebesar 12 telah diperoleh oleh D'angelo et al. (2002).

Fenomena solvasi preferensial Zn^{2+} dalam campuran amoniak-air dapat diamati dari fakta bahwa pada kulit solvasi pertama terdapat 1 molekul H_2O dan 5 molekul NH_3 , berarti molekul amoniak mengambil tempat sebesar 83% dari alokasi ligan solvasi kulit pertama. Pada fasa ruah komposisi amoniak adalah 41,43%-molekul. Hal ini menunjukkan bahwa prosentase jumlah molekul H_2O dan NH_3 tidak sama antara fasa ruah dan kulit solvasi pertama. Terdapat kelebihan kelimpahan amoniak pada kulit solvasi pertama sebesar 41,57%.

Fenomena preferensial semakin jelas dengan melihat dari data distribusi energi pasangan yang melibatkan potensial badan tiga (gambar 6). Tampak bahwa energi interaksi $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ lebih kuat dibanding energi interaksi $\text{Zn}^{2+}\text{-NH}_3$, masing-masing puncak berada pada $-188,28$ dan $-150,62$ kJ/mol. Dengan energi interaksi yang lebih kuat dan jumlah molekul dalam sistem yang lebih besar, dapat diduga bahwa jumlah H_2O yang terikat pada kulit solvasi pertama akan lebih besar dari pada jumlah NH_3 . Pada kenyataannya Zn^{2+} lebih menyukai mengikat NH_3 dibanding H_2O . Hal ini dikarenakan fenomena preferensial tidak hanya bergantung

pada interaksi ion-pelarut, tetapi juga pada perbedaan sifat interaksi ion terhadap kedua pelarut dan interaksi antar pelarut itu sendiri. Sifat pasangan elektron menyendiri pada atom N dari NH₃ lebih mudah didonasikan dibanding pasangan elektron menyendiri pada atom O dari H₂O.

KESIMPULAN

Simulasi Monte Carlo sistem Zn²⁺ dalam campuran amoniak-air 41,43%-molekul dengan suhu 263,15 K menggunakan potensial pasangan dengan melibatkan potensial badan tiga menunjukkan bahwa jarak Zn–O adalah 2,12 Å dan Zn–N adalah 2,17 Å, nilai ini relatif berdekatan dengan hasil eksperimen. Angka solvasi ion Zn²⁺ kulit pertama adalah 6 yang terdiri atas 1 molekul air dan 5 molekul amoniak di sekitar ion Zn²⁺, terdapat kelebihan kelimpahan molekul NH₃ sebesar 41,57% dibanding fasa ruah. Struktur solvasi menunjukkan kemudahan terjadinya pertukaran ligan antara kulit solvasi pertama dan kedua. Distribusi sudut menunjukkan bahwa struktur solvasi kulit pertama ion Zn²⁺ adalah segitiga antipiramida. Potensial badan tiga menggeser nilai maksimum energi interaksi pasangan Zn²⁺-H₂O dan Zn²⁺-NH₃ sekitar 25,10-29,29 kJ/mol. Energi interaksi badan tiga Zn²⁺-H₂O-NH₃ dengan kontribusi rerata 21,80 kJ/mol lebih berpengaruh terhadap energi interaksi badan tiga Zn²⁺-H₂O-H₂O dibanding Zn²⁺-NH₃-NH₃.

DAFTAR PUSTAKA

- Barroroh, H., Yahya, M. U., Pranowo, H. D., 2002, Karakteristik Potensial Badan-Tiga pada Sistem Zn(II)-Air-Amoniak, *Prosiding Seminar Nasional Kimia 2002*, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- D'Angelo, P., Barone, V., Chillemi, G., Sanna, N., Meyer-Klaucke, W. dan Pavel, N.V., 2002, Hydrogen and Higher Shell Contributions in Zn²⁺, Ni²⁺, and Co²⁺ Aqueous Solutions: an X-ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(9): 1958-1967

- Hannongbua, S., Kerdcharoen, T., dan Rode, B. M., 1992, Zinc(II) in Liquid Ammonia: Intermolecular Potential Including 3-Body Terms and Monte Carlo Simulation, *J. Chem. Phys.*, 96, 6945
- Hannongbua, S., 1998, On the Solvation of Lithium Ion in Liquid Ammonia: Monte Carlo Simulation with a Three Body Potential, *Chem. Phys. Lett.*, 188, 663
- Inada, Y., Hayashi, H., Sugimoto, K., dan Funahashi, S., 1999, Solvation Structures of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), and Gallium(III) Ions in Methanol, Ethanol, Dimethyl Sulfoxide, and Trimethyl Phosphate As Studied by EXAFS and Electronics Spectroscopies, *J. Phys. Chem.*, 103, 1401-1406
- Kaim, W., dan Schwederski, B., 1994, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of life*, John Wiley and Sons, Chichester
- Kheawsrikul, S., Hannongbua, S. V., dan Rode, B. M., 1991, Monte Carlo Simulation of Magnesium ion in 18.45 mol% Aqueous Ammonia Solution, *Z. Naturforsch.*, 46a, 111-116
- Kheawsrikul, S., Hannongbua, S. V., Kokpol, S. U., dan Rode, B. M., 1989, A Monte Carlo Study on Preferential Solvation of Lithium(I) in Aqueous Ammonia, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 85: 643
- Kihara, T., 1978, *Intermolecular Forces*, John Wiley and Sons, Chichester
- Marini, G., Texler, N. R., dan Rode, B. M., 1996, Monte Carlo Simulation of Zn(II) in Water Including Three Body Effect, *J. Phys. Chem.*, 100, 6808-6813
- Ohtaki, H., dan Radnai, T., 1993, Structure and Dynamics of Hydrated Ions, *Chem. Rev.*, 93, 1157-1204
- Pranowo, H. D., Setiaji, A. H., dan Rode, B. M., 1999, Cu²⁺ in Liquid Ammonia and in Water: Intermolecular Potential and Monte Carlo Simulation, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 11115-111120
- Rulíšek, L., dan Havlas Z. 1999, Ab Initio Calculation of Monosubstituted (CH₃OH, CH₃SH, NH₃) Hydrated Ions of Zn²⁺ and Ni²⁺, *J. Phys. Chem.*, 103, 1634-1639
- Tanabe, Y. dan Rode, B. M., 1988, Simulation of Preferential Cation Solvation in Aqueous Ammonia, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 84, (2), 1779-1788

Tongraar, A., Liedl, K. R., dan Rode, B. M., 1997, Solvation of Ca²⁺ in Water Studied by Born-Oppenheimer ab initio QM/MM Dynamics, *J. Phys. Chem. A*, 101, 6299-6309

Yazal E. J., dan Pang, Y. P., 2000, Proton Dissociation Energies of Zinc-Coordinated Hydroxamic Acids and Their Relative Affinities for Zinc: Insight into Design of Inhibitor of Zinc-Containing Proteinases, *J. Phys. Chem. B*, 104, 6499-6504