



Saintika

Jurnal Sains dan Teknologi
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MALANG

- Agus Mulyono* Fisika dan Al-Qur'an dalam Sinergi Hikmah
- Zuffi Mubaraq* Dinamika Sains dan Teknologi di Republik Islam Iran
- Abdul Basid* Menentukan Parameter Elastisitas Bumi dari Penjalaran Gelombang Seismik
- Yudhi Utomo* Peranan Gas Hidrogen dalam Penipisan (*Depletion*) Lapisan Ozon oleh CFC
- Usman Pagalay* Model Penyebaran Penyakit Demam Berdarah *Dengue* Melalui Transmisi Vertikal
- Bayyinatul Muchitaromah* Early Pregnancy Loss (Tinjauan Aspek Hormon Progesteron)
- Evawati Alisah* Penerapan Model *Realistic Matematics Education* (RME) di Lingkungan Madrasah
- Dwi Suheryianto* Studi Fertilitas *Helicoverpa armigera* Hubner yang Diradiasi Sinar Gamma Cobalt-60
- Diana Candra Dewi* Komposisi Asam Lemak Omega 3 dan Asam Lemak Omega 6 dalam Beberapa Jenis Ikan Air Laut
- Himmatul Baroroh* Distribusi Sifat Statik-Energetik Sistem Ion-Ligan ; Kajian Komputasi Kimia
- Eko Budi Minarno* Membran Spermatozoa: Aspek Molekuler dan Seluler
- Suhartono* Pelabelan Citra Digital dengan Randomly Sequence Pulse Position Modulated Code (RSPPMC)

DISTRIBUSI SIFAT STATIK-ENERGETIK SISTEM ION-LIGAN; KAJIAN KOMPUTASI KIMIA

Himmatul Barroroh

ABSTRAK

Kajian distribusi sifat statik dan energetik sistem ion-ligan dilakukan pada sistem Zn^{2+} dalam campuran amoniak-air 41,43%-molekul pada temperatur 263,15 K dengan menggunakan metoda simulasi Monte Carlo. Sifat statik yang meliputi angka solvasi dan sudut partikel serta sifat energetik sistem menunjukkan adanya suatu bentuk distribusi gaussian. Bentuk distribusi memberikan probabilitas keterjadinya suatu keadaan dari sifat yang dikaji.

Kata kunci: *distribusi, simulasi Monte Carlo*

PENDAHULUAN

Secara alamiah partikel mikro seperti molekul, kumpulan beberapa molekul hingga partikel koloid, memiliki sifat gerak melekat yang secara eksperimental dapat disaksikan melalui fenomena gerak Brownian. Robert Brown (1827 dalam Moore, 1958) mengatakan bahwa gerak ini bukan berasal dari arus listrik di dalam fluida juga bukan berasal dari evaporasi bertahap tetapi merupakan gerak partikel itu sendiri. Karakteristik gerak Brownian partikel mikroskopik ini ialah sifatnya yang tidak pernah pernah berhenti, terus berlangsung secara kontinyu tanpa pengurangan aktivitas sedikitpun.

Gerak kontinyu partikel menyebabkan terjadinya tumbukan terus menerus antara satu partikel dengan partikel lain dalam suatu sistem. Tumbukan-tumbukan ini memberikan jalan bagi mekanisme perubahan kontinyu kecepatan partikel individual. Akibatnya, di dalam sistem terdapat suatu distribusi kecepatan di antara partikel-partikel, sebagian besar partikel memiliki kecepatan yang besarnya mendekati nilai rerata dan relatif sedikit partikel memiliki kecepatan yang jauh di atas atau jauh di bawah kecepatan rerata.

Manifestasi sifat distribusi ini tidak hanya terdapat pada sifat dinamik partikel saja, tetapi juga terdapat pada sifat-sifat lain yang terkait, seperti energi dan sifat struktur statik sistem. Secara eksperimental, pengamatan sifat struktur statik biasanya dilakukan melalui metode difraksi, diantaranya *XRD (X-Ray Diffraction), ND*

(*Neutron diffraction*), *ED* (*Electron Diffraction*), sedang sifat dinamik diamati menggunakan metode hamburan, misalnya *QENS* (*Quasi-Elastic Neutron Scattering*), maupun *NMR* (Ohtaki dan Radnai, 1993). Belakangan ini dengan semakin canggihnya perangkat keras komputer dan algoritma program komputasi kimia, studi kimia teoritis juga telah mampu memberikan gambaran yang lebih jelas tentang fenomena distribusi ini melalui metode simulasi baik metode simulasi Monte Carlo (MC) maupun metode simulasi *Molecular Dinamic* (MD).

Tulisan ini akan menguraikan gambaran sifat distribusi statik yaitu angka solvasi dan sudut serta energetik sistem ion-ligan yaitu sistem ion Zn^{2+} dalam campuran amonik-air 41,43%-molekul pada temperatur 263,15 K yang diperoleh melalui metode simulasi Monte Carlo. Kajian teoritis simulasi MC melibatkan beberapa tahapan yaitu, penentuan potensial interaksi antar partikel yang terdapat dalam sistem, pembuatan ensambel sistem dan simulasi MC. Potensial interaksi antar partikel didapatkan melalui perhitungan komputasi kimia menggunakan metode struktur elektronik *ab initio*.

TEORI

Rerata waktu dan rerata ensambel

Nilai suatu sifat sistem secara umum akan tergantung pada posisi dan momentum dari N partikel yang menyusun sistem. Nilai sesaat sifat A dapat ditulis sebagai $A(p^N(t), r^N(t))$, $p^N(t)$ dan $r^N(t)$ berturut-turut megambarkan momentum dan posisi terhadap waktu. Selama waktu t , nilai sesaat dari sifat A berfluktuasi sebagai akibat dari interaksi antar partikel. Nilai yang diukur secara eksperimental adalah rerata A selama waktu pengukuran dan karena itu dikenal sebagai rerata waktu. Seiring dengan berjalannya waktu pengukuran yang dibuat mencapai tak hingga, maka nilai integral berikut mendekati nilai rerata sifat ‘sebenarnya’:

$$A_{ave} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} A(p^N(t), r^N(t)) dt \quad (1)$$

Perhitungan nilai rerata sifat sistem memerlukan simulasi tingkah laku dinamik sistem dengan mengintegrasikan persamaan gerak dan menghitung trayektorinya. Pada jumlah atom atau molekul ‘makroskopik’ pada order 10^{23} cukup sulit untuk menentukan konfigurasi awal sistem, mengintegrasikan persamaan gerak serta menghitung trayektori. Untuk mengatasi hal itu Boltzmann dan Gibbs mengembangkan mekanika statistik yaitu suatu sistem tunggal sepanjang waktu digantikan oleh sejumlah besar replika sistem tersebut atau yang disebut ensambel, kemudian sifat sistem dihitung secara simultan. Hal ini didasarkan pada

hipotesis *ergodic* yang merupakan salah satu aksioma dasar dari mekanika statistik bahwa rerata ensambel sama dengan rerata waktu. Berdasarkan hal tersebut maka rerata waktu digantikan oleh rerata ensambel:

$$\langle A \rangle = \iint dp^N dr^N A(p^N, r^N) \rho(p^N, r^N) \quad (2),$$

kurung sudut mengindikasikan rerata ensamble atau nilai harapan, yaitu nilai rerata sifat A terhadap seluruh replika ensambel yang dibuat dalam simulasi. Persamaan (2) ditulis sebagai integral ganda untuk memudahkan, tetapi pada kenyataannya harus terdapat $6N$ integral yang menandai integral untuk $6N$ posisi dan momentum seluruh partikel. Untuk sistem yang mengandung N partikel, $6N$ nilai dibutuhkan untuk mendefinisikan keadaannya yaitu 3 koordinat per partikel dan 3 komponen momentum. Setiap kombinasi $3N$ posisi dan $3N$ momentum mendefinisikan satu titik dalam ruang fasa $6N$ -dimensi, kemudian ensambel dapat dianggap sebagai kumpulan titik dalam ruang fasa. $\rho(p^N, r^N)$ adalah kerapatan kebolehjadian ensambel; yaitu kebolehjadian untuk menemukan konfigurasi dengan momentum p^N dan posisi r^N . Rerata ensambel dari sifat A ditentukan dengan mengintegralkan seluruh konfigurasi sistem yang mungkin. Di bawah kondisi jumlah partikel, volume dan temperatur tetap, kerapatan kebolehjadian terdistribusi Boltzmann:

$$\rho(p^N, r^N) = \exp\left(\frac{-E(p^N, r^N)}{k_B T}\right) \quad (3)$$

$E(p^N, r^N)$ adalah energi, Q adalah fungsi partisi, k_B adalah konstanta Boltzmann dan T adalah temperatur. Fungsi partisi lebih umum ditulis dalam suku Hamilton, \hat{H} , untuk sistem dengan N partikel identik, fungsi partisi untuk ensambel kanonik ditulis sebagai berikut:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint dp^N dr^N \exp\left(\frac{\hat{H}(p^N, r^N)}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Ensambel kanonik merupakan nama yang diberikan untuk ensambel dengan temperatur, jumlah partikel dan volume konstan.

\hat{H} dapat dianggap sama dengan energi total, $E(p^N, r^N)$, yang sama dengan penjumlahan energi kinetik dan energi potensial sistem. Faktor $N!$ muncul dari sifat ketakterbedakan partikel dan faktor $\frac{1}{h^{3N}}$ dibutuhkan

untuk memastikan bahwa fungsi partisi sama dengan hasil mekanika kuantum partikel dalam kotak (Leach, 1996).

Metoda Simulasi Monte Carlo

Metoda simulasi Monte Carlo telah sukses digunakan untuk menurunkan sifat-sifat statis dan energetik suatu sistem ensambel, khususnya untuk sistem solvasi ion-ion dalam pelarut, baik pelarut tunggal maupun campuran. Dalam simulasi ini sejumlah contoh ditarik secara acak pada keadaan keseimbangan, penciptaan setiap konfigurasi dilakukan secara acak dengan memberikan suatu gerakan dari spesi dalam sistem atas dasar prinsip Metropolis.

Prinsip Metropolis mengarahkan penciptaan konfigurasi kepada konfigurasi yang memberikan kontribusi signifikan pada integral. Metode Metropolis menciptakan keadaan dengan kebolehjadian $\exp[-V_i(r^N)/k_B T]$ dan kemudian menghitung setiap konfigurasi secara sama. Dalam metode Metropolis suatu konfigurasi baru n diterima jika energinya lebih rendah dari keadaan asalnya m . Jika energinya lebih tinggi, maka akan dipilih gerakan dengan suatu kebolehjadian yang diperoleh dengan membandingkan faktor Boltzmann $\exp[(V_n(r^N) - V_m(r^N))/k_B T]$ terhadap bilangan acak antara 0 dan 1. Jika faktor Boltzmann lebih besar dari bilangan acak tersebut maka keadaan baru diterima. Jika sebaliknya maka keadaan baru tersebut ditolak. Jika energi dari keadaan baru (n) sangat dekat dengan keadaan sebelumnya (m), faktor Boltzmann dari beda energi akan mendekati 1 sehingga pergerakan itu diterima. Jika beda energi sangat besar, faktor Boltzmann mendekati nol dan pergerakan tidak diterima (Ohtaki dan Radnai, 1993). Setelah jumlah penarikan contoh cukup kemudian dibuat rerata sifat-sifat yang diinginkan seperti angka solvasi, distribusi jejari, distribusi sudut serta distribusi energi dihitung dengan metode integrasi Monte Carlo.

Menghitung sifat-sifat dengan integrasi

Penurunan sifat-sifat termodinamik dapat diperoleh jika benar-benar dapat digali ruang fasa konfigurasi suatu sistem. Energi potensial rerata, secara prinsip dapat ditentukan dengan mengevaluasi integral:

$$\langle V(r^N) \rangle = \int dr^N V(r^N) \rho(r^N) \quad (5),$$

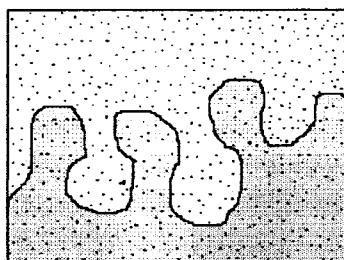
ini adalah integral multidimensional terhadap $3N$ derajat bebas dari N partikel dalam sistem. $\rho(r^N)$ adalah kebolehjadian untuk mendapatkan konfigurasi r^N dan diberikan oleh:

$$\rho(r^N) = \exp [-V(r^N)/k_B T] / Z \quad (6)$$

$$Z = \int dr^N \exp [-V(r^N)/k_B T] \quad (7),$$

Z adalah integral konfigurasi. Untuk fungsi potensial yang biasa dipakai dalam pemodelan molekuler, tidak mungkin untuk mengevaluasi integral ini secara analitis. Metode acak atau integrasi Monte Carlo dapat dipilih sebagai alternatif.

Prinsip umum integrasi Monte Carlo dapat digambarkan menggunakan fungsi yang ditunjukkan pada Gambar 1. Untuk menentukan daerah di bawah kurva dalam Gambar 1, suatu seri dari titik acak akan dibuat di dalam daerah batas yang dipilih. Daerah di bawah kurva kemudian dihitung dengan mengalikan daerah batas yang dipilih tersebut dengan rasio jumlah titik coba yang berada di bawah kurva terhadap jumlah total titik yang dibuat.



Gambar 1. Integrasi Monte Carlo sederhana

Integrasi Monte Carlo

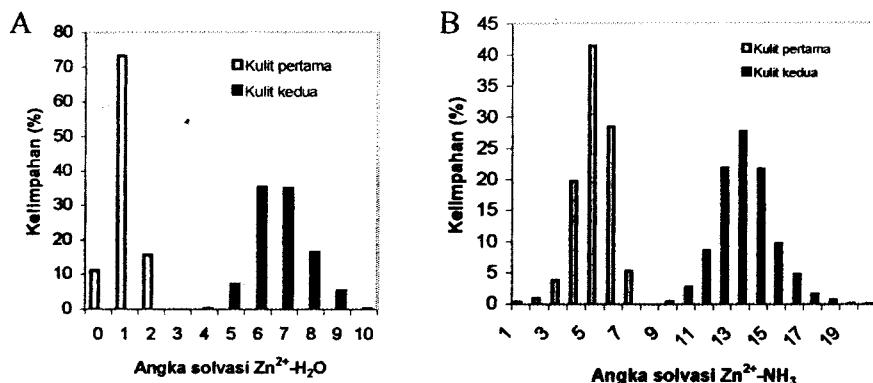
Untuk menghitung fungsi partisi suatu sistem N atom menggunakan metode integrasi Monte Carlo sederhana ini akan melibatkan langkah-langkah berikut:

1. Perolehan konfigurasi sistem dengan membuat $3N$ koordinat Cartesian secara acak yang ditandai kepada partikel.
2. Menghitung energi potensial konfigurasi tersebut, $V(r^N)$
3. Dari potensial energi, menghitung faktor Boltzmann, $\exp[-V(r^N)/k_B T]$
4. Menambahkan faktor Boltzmann kepada akumulasi penjumlahan faktor Boltzmann dan kontribusi energi potensial kepada akumulasi penjumlahannya dan kembali ke langkah pertama.
5. Setelah sejumlah iterasi N_{coba} , nilai rerata energi potensial akan dihitung menggunakan (Leach, 1996):

$$\langle V(r^N) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{coba}} V_i(r^N) \exp\left[\frac{-V_i(r^N)}{k_B T}\right]}{\sum_{i=1}^{N_{coba}} \exp\left[\frac{-V_i(r^N)}{k_B T}\right]} \quad (8).$$

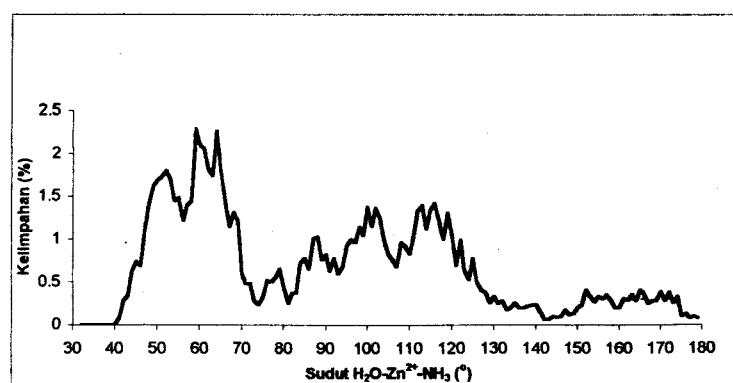
Hasil dan Pembahasan

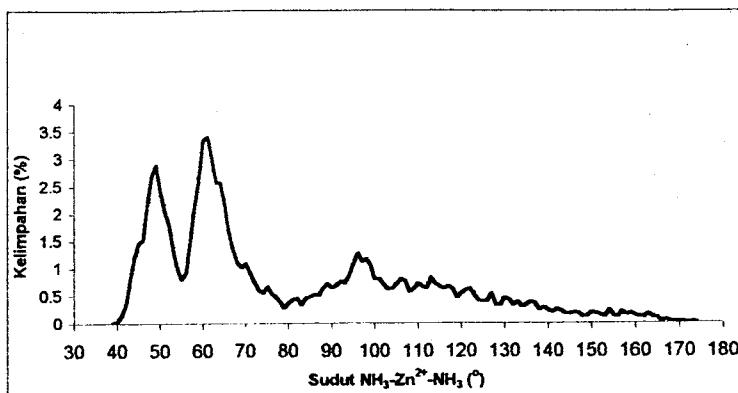
Hasil simulasi MC sistem solvasi ion Zn^{2+} dalam campuran amoniak-air memberikan suatu data angka solvasi yang merupakan bentuk distribusi, Gambar 2. Distribusi angka solvasi menunjukkan adanya beberapa angka solvasi pada kulit pertama dan kedua. Pada kulit pertama terdapat probabilitas ditemukannya sejumlah 1, 2 atau tidak ditemukan sama sekali molekul H_2O , dan sejumlah 4, 5, 6 atau sedikit probabilitas terdapat 7 molekul NH_3 . Akan tetapi diperoleh kelimpahan suatu angka solvasi yang lebih tinggi daripada yang lain, yaitu 1 untuk H_2O dan 5 untuk NH_3 . Data eksperimental untuk solvasi ion Zn^{2+} dalam pelarut campuran sejauh ini masih belum ada, akan tetapi terdapat fakta eksperimen bahwa angka hidrasi Zn^{2+} adalah 6 (Inada et al., 1999).



Gambar 2. Distribusi angka solvasi Zn - H_2O dan Zn - NH_3 (A dan B).

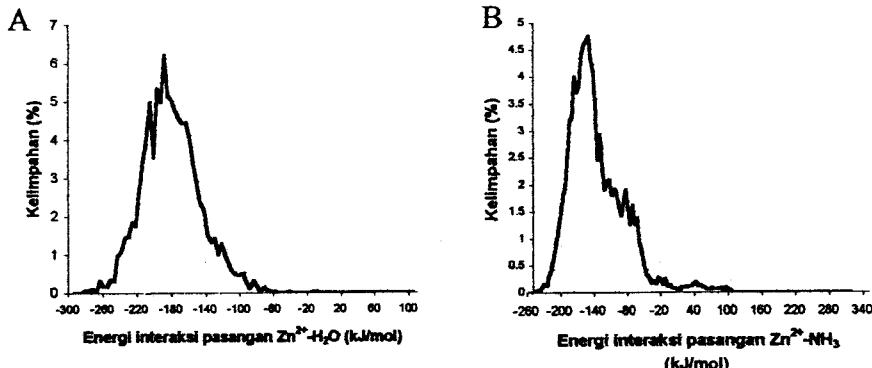
Struktur solvasi di sekitar Zn^{2+} dapat ditentukan dengan lebih sempurna dengan menganalisis distribusi sudut sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4.



Gambar 3. Distribusi sudut $\text{H}_2\text{O-Zn}^{2+}-\text{NH}_3$.**Gambar 4. Distribusi sudut $\text{NH}_3-\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$.**

Distribusi sudut $\text{H}_2\text{O-Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ memiliki empat puncak yang dapat dibedakan dengan jelas yaitu sekitar 50° , 60° , 100° dan 150° yang melebar sampai 170° . Distribusi sudut $\text{NH}_3-\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ terdapat empat puncak pada 50° , 60° , 100° dan 150° .

Analisis distribusi energi ditunjukkan pada energi potensial pasangan sebagaimana tampak pada Gambar 5.

**Gambar 5. Distribusi energi interaksi pasangan $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ (A) dan $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ (B).**

Pada interaksi $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ puncak terdapat pada $-188,28 \text{ kJ/mol}$ sedangkan pada interaksi $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ puncak terdapat pada $-150,62 \text{ kJ/mol}$.

Pada ketiga data, yaitu angka solvasi, sudut dan energi interaksi pasangan kesemuanya memberikan fenomena distribusi. Distribusi bentuk lonceng ini biasa disebut sebagai distribusi normal atau distribusi

gaussian. Pada skala mikroskopik didapatkan bahwa selalu terjadi sebaran data, dengan kelimpahan tertinggi terletak pada suatu puncak tertentu. Nilai puncak inilah yang kemudian merupakan nilai sifat yang paling mungkin ditemui atau memiliki probabilitas keterjadian yang paling besar. Di sisi lain tidak dapat diabaikan bahwa terdapat nilai-nilai lain yang mungkin terjadi dengan probabilitas yang lebih kecil.

Adanya probabilitas keterjadian dari beberapa keadaan sifat itu dapat dipandang sebagai manifestasi adanya suatu dinamika dalam sistem yang dikaji. Partikel dalam sistem dapat dibayangkan selalu berada dalam keadaan bergerak, keluar dan masuk dari dan ke dalam kulit solvasi. Pada akhirnya fenomena distribusi ini dapat digunakan sebagai indikasi awal keberadaan peristiwa pertukaran ligan di sekitar ion.

KESIMPULAN

Partikel mikroskopik menunjukkan sifat gerak alamiah yang terus menerus terjadi dan melekat pada dirinya. Sifat dinamis partikel yang manifes pada sifat statik serta energetik yang terkait ini, bersifat acak akan tetapi mengikuti suatu bentuk distribusi gaussian. Tidak terdapat satu nilai keadaan dari sifat sistem, akan tetapi hanya didapatkan suatu probabilitas keterjadian keadaan tertentu. Fenomena distribusi sifat statik dan energetik sistem ion-ligan Zn^{2+} dalam campuran amoniak-air dapat memberikan indikasi awal terjadinya proses pertukaran ligan di sekitar ion.

DAFTAR PUSTAKA

- 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
- Leach, A. R., 1996, *Molecular Modelling*, Longman Singapore Publishers Ltd., Singapore
- Moore, J. W., 1958, *Physical Chemistry*, 2nd edition, Prentice-Hall, Inc. New York, pp. 181, 193, 194
- Ohtaki, H., dan Radnai, T., 1993, Structure and Dynamics of Hydrated Ions, *Chem. Rev.*, 93, 1157-1204