



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VI
"Pemantapan Riset Kimia dan Asesmen Dalam Pembelajaran
Berdasarkan Pendekatan Saintifik"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 21 Juni 2014



**MAKALAH
PENDAMPING**

**KIMIA ANORGANIK
DAN KIMIA FISIKA**

ISBN : 979363174-0

STRUKTUR HIDRASI KOBALT(II) BERDASARKAN SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL QUANTUM MECHANICAL

CHARGE FIELD

**Ponco Iswanto^{1,*}, Eva Vaulina YD¹, Anung Riapanitra¹, Ria Armunanto²,
Harno Dwi Pranowo²**

¹*Program Studi Kimia, Jurusan MIPA, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto, Indonesia*

²*Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia*

* e-mail: poncoiswanto@gmail.com

ABSTRAK

Struktur hidrasi ion logam untuk sistem cairan belum tersedia karena keterbatasan alat dalam mengakses gerakan molekul yang sangat cepat. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui struktur hidrasi ion Co^{2+} dalam air melalui simulasi dinamika molekul terbaru. Simulasi dinamika molekul tersebut adalah Simulasi Dinamika Molekul *Quantum Mechanical Charge Field* (QMCF). Simulasi dilakukan terhadap kotak simulasi yang berisi 1 ion Co^{2+} yang ada di tengah 999 molekul air. Simulasi Dinamika Molekul QMCF membagi dua wilayah kotak simulasi. Wilayah pertama meliputi 1 ion Co^{2+} dan molekul-molekul air yang ada di lapisan hidrasi pertama hingga kedua. Wilayah kedua adalah molekul air di luar wilayah pertama. Wilayah pertama dihitung dengan metode mekanika kuantum *ab initio* yang menggunakan himpunan basis LANL2DZ ECP untuk ion Co^{2+} dan DZP Dunning untuk air. Wilayah kedua dihitung dengan metode perhitungan mekanika molekul. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ion Co^{2+} dikelilingi oleh 6 molekul air pada lapisan hidrasi pertama membentuk struktur oktahedral.

Kata kunci: Kobalt(II), hidrasi, simulasi, *ab initio*, QMCF

PENDAHULUAN

Data struktur hidrasi ion logam untuk sistem cairan belum tersedia. Keterbatasan alat dalam mengakses gerakan molekul yang cepat menjadi hambatan dalam mempelajari struktur hidrasi ion logam. Struktur hidrasi ion logam dalam sistem cairan atau larutan sangat erat hubungannya dengan sifat koordinasi ion logam tersebut dalam larutan [1]. Alat-alat *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS), *Large-Angle X-ray diffractions* (LAXS) dan *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR), telah digunakan untuk mempelajari struktur hidrasi ion logam dalam larutan namun belum dapat mengamati gerakan molekul yang cepat dalam larutan [2]. Kajian teoretik melalui simulasi komputer digunakan untuk menyelesaikan masalah keterbatasan alat dalam mempelajari sistem cairan. Simulasi komputer telah terbukti mampu memberikan data-data struktur dan dinamika ion logam dalam larutan.

Simulasi komputer dapat digolongkan menjadi 2 jenis metode simulasi, yaitu Monte Carlo dan Dinamika Molekul. Monte Carlo (MC) hanya menghasilkan data struktur saja sedangkan Dinamika Molekul mampu menghasilkan data struktur dan dinamika ion logam dalam larutan [1]. Simulasi Dinamika Molekul (DM) dipilih untuk

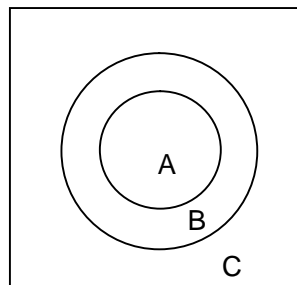
mempelajari sifat struktur dan dinamika beragam ion logam dalam larutan karena mampu menghasilkan data yang lengkap yaitu struktur dan dinamika. Simulasi DM juga berkembang dari waktu ke waktu. Simulasi DM yang pertama adalah Simulasi DM Klasik yang menggunakan metode perhitungan mekanika klasik. Kemudian dikembangkan lebih lanjut menjadi Simulasi DM metode perhitungan *Density Functional Theory* (DFT) dan metode perhitungan *ab initio Quantum Mechanics*/Mekanika Molekul atau dikenal dengan metode QM/MM [3]. Metode simulasi terakhir masih memiliki keterbatasan yaitu belum dapat digunakan untuk sistem kimia yang di dalamnya terjadi efek transfer muatan seperti larutan yang mengandung ion logam valensi tinggi [4]. Simulasi dinamika molekul dengan pendekatan terbaru muncul untuk menyelesaikan masalah ini. Simulasi dinamika molekul tersebut adalah Simulasi DM *Quantum Mechanical Charge Field* (QMCF) [5]. Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari sifat struktur dan dinamika hidrasi ion Co^{2+} dalam larutan. Tahapan kerja yang dilakukan adalah memodelkan kotak simulasi, melakukan simulasi antara ion Co^{2+} dengan molekul air dan analisis hasil simulasi [6].

METODE PENELITIAN

Penelitian ini adalah kajian teoretik, menggunakan model sistem kotak simulasi yang mengandung 1 ion Co^{2+} dan 999 model molekul air BJH-CF2 [2]. Simulasi diterapkan pada satu kotak simulasi yang dijaga agar jumlah molekul dalam kotak, volume dan suhu kotak adalah tetap atau melalui penerapan *ensemble* NVT [1]. Alat-alat yang digunakan untuk penelitian ini adalah komputer personal dengan spesifikasi prosesor Intel Core2Quad™ CPU Q8200 @ 2.50 GHz, RAM 3 GB, Harddisk 320 GB. Perangkat lunak yang digunakan adalah sistem operasi linux opensuse 11.0 dan program-program yang ada di *Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry* (AIC), Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, yaitu Gaussian03 untuk menghitung energi sistem, Program Simulasi QMCF 1.3.1 untuk simulasi dan *MDAnalyzer* untuk analisis hasil simulasi.

Simulasi DM QMCF untuk 1 ion Co^{2+} dalam 999 air dihitung dengan metode perhitungan mekanika kuantum *ab initio*, menggunakan himpunan basis LANL2DZ ECP dan DZP Dunning untuk ion Co^{2+} dan air secara berurutan. Simulasi DM dengan konsep QMCF dilakukan dengan membagi sistem menjadi 2 wilayah. Wilayah pertama meliputi lapisan hidrasi pertama dan kedua. Wilayah pertama terbagi menjadi dua bagian yaitu bagian ini pada jarak 0

– 3,0 Å, dan bagian solvasi pada jarak 3,0 – 5,7 Å. Jarak dihitung dari posisi ion logam Co^{2+} yang ada di tengah kotak. Wilayah kedua adalah wilayah fasa ruah (*bulk*) yaitu di luar bagian solvasi (Gambar 1). Daerah inti dan solvasi dihitung dengan konsep *Quantum Mechanics* (QM) sedangkan daerah di luar ini dihitung dengan perhitungan Mekanika Molekul (MM). Operator Hamiltonian atau operator energi yang digunakan untuk menghitung energi QM dimodifikasi pada bagian suku potensialnya dengan cara memasukkan jumlah nilai muatan atom-atom bagian MM. Cara ini dikenal dengan *potential embedding method*.



Gambar 1. Skema pembagian wilayah kotak simulasi ion Co^{2+} dalam air. Bagian A adalah inti,

B adalah solvasi atau lapisan dan C adalah fasa ruah (*bulk*). Ion Co^{2+} ada di tengah kotak simulasi.

Simulasi DM QMCF dilakukan selama 2 *picosecond* (ps) untuk tahap ekuilibrasi, kemudian dilanjutkan 10 ps sebagai tahap pengambilan data. Suhu kotak simulasi dijaga tetap 298,15 K, demikian pula untuk volume kotak simulasi yang dijaga tetap dengan sisi 31,18 Å. *Smoothing function* digunakan untuk wilayah transisi antara QM dan

MM. Gaya sistemnya dilambangkan dengan F_{sistem} . Persamaannya adalah:

$$F_{sistem} = F_{MM} + S(F_{QM} - F_{QM/MM})$$

Simbol F_{MM} adalah gaya MM pada seluruh sistem, F_{QM} adalah gaya pada wilayah QM, $F_{QM/MM}$ adalah gaya MM di wilayah QM, dan S adalah *Smoothing function*. Penggunaan fungsi pelembut dilakukan pada jarak 5,5 – 5,7 Å dari ion logam Co^{2+} sehingga memungkinkan ligan untuk secara bebas pindah dari wilayah QM ke MM atau sebaliknya [5].

Setelah simulasi dilakukan selama sekitar 10 ps, analisis dilakukan untuk hasil simulasi yang dikenal dengan trajektori. Trajektori kemudian dinalisis untuk memperoleh informasi struktur dan dinamika ion Co^{2+} dalam air. Distribusi radial ion-O dan ion-H. Dihitung dengan fungsi distribusi radial, $g_{rs}(r)$:

$$g_{rs}(r) = \frac{N_{rs}(r)}{4\pi r^2 \Delta c_s}$$

Simbol N_s adalah jumlah molekul s pada volume V dan c_s adalah (N_s/V) . Data struktur berupa distribusi jarak ion-O dan ion-H pada lapisan hidrasi pertama dan kedua akan diperoleh dari analisis ini. Fungsi distribusi pasangan dapat menghitung bilangan koordinasi pada lapisan hidrasi ion Co^{2+} .

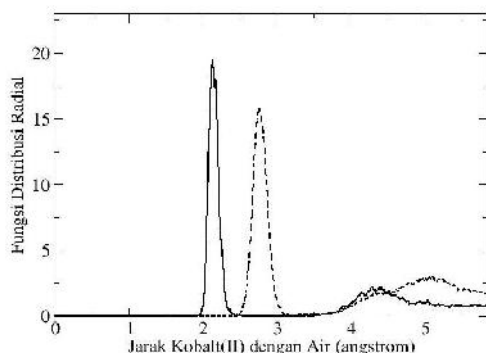
$$n_{ion}^s(r) = 4\pi c_s \int_{r_1}^{r_2} g_{ion,s}(r) r^2 dr$$

Simbol n_{ion}^s adalah jumlah rata-rata molekul s pada lapisan dengan jarak r_1 hingga r_2 , pada waktu tertentu. Jika analisis ini dilakukan terhadap trajektori, maka akan diperoleh distribusi bilangan koordinasi selama simulasi pada lapisan hidrasi pertama dan lapisan kedua untuk ion Co^{2+} dalam air.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Simulasi DM QMCF yang dilakukan terhadap kotak simulasi yang berisi 1 ion Co^{2+} dalam 999 molekul air, mampu menghasilkan data koordinat pergerakan molekul-molekul yang ada dalam kotak simulasi. Data struktur hidrasi ion Co^{2+} dalam larutan dapat diperoleh dengan analisis terhadap trajektori hasil simulasi DM QMCF ion Co^{2+} dalam air. Struktur hidrasi ion Co^{2+} dalam larutan dapat diamati dengan distribusi radial atau jarak antara ion Co^{2+} dengan atom O dan jarak ion Co^{2+} dengan atom H dari molekul air, yang menggambarkan jarak antara ion Co^{2+} dengan air. Data struktur hidrasi lainnya adalah distribusi bilangan hidrasi atau bilangan koordinasi ion Co^{2+} dalam air.

a. Jarak antara Ion Co^{2+} dengan Air



Gambar 2. Kurva distribusi jarak Co^{2+} -O (garis tegas) dan Co^{2+} -H (garis putus) hasil simulasi DM QMCF ion Co^{2+} dalam air.

Sumbu Y adalah fungsi distribusi jarak, sedangkan sumbu X adalah jarak Co^{2+} -O dalam angstrom.

Analisis distribusi radial akan menghasilkan kurva distribusi jarak Co^{2+} -O dan Co^{2+} -H (Gambar 2). Kurva distribusi jarak menunjukkan 2 puncak yang menggambarkan lokasi kumpulan molekul air yang menghidrasi ion Co^{2+} . Posisi ion Co^{2+} ada di titik nol. Berdasarkan kurva Co^{2+} -O, puncak pertama yang tajam terletak pada rentang jarak Co^{2+} -O = 1,97 – 2,53 Å adalah kumpulan molekul air yang paling dekat dengan ion Co^{2+} , dikenal dengan lapisan hidrasi pertama. Tajamnya puncak pertama juga menunjukkan distribusi jarak yang sempit dan kekakuan struktur hidrasi pada lapisan hidrasi pertama [1]. Rerata jarak antara ion Co^{2+} dan molekul air adalah 2,13 Å. Nilai ini tidak jauh berbeda dengan data eksperimen untuk fasa padatan, yaitu 2,09 Å [2]. Berbeda dengan puncak pertama, puncak kedua berbentuk lebar,

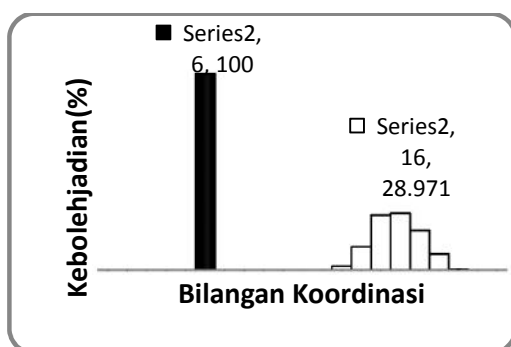
terletak pada jarak Co^{2+} -O = 3,7 – 4,9 Å. Puncak kedua adalah kumpulan molekul air yang terdapat pada lapisan hidrasi kedua. Puncak yang lebar pada lapisan hidrasi kedua menunjukkan distribusi jarak yang lebih beragam daripada lapisan hidrasi pertama.

Berdasarkan kurva distribusi jarak Co^{2+} -H, atom H dari molekul air yang paling dekat dengan ion Co^{2+} adalah berjarak 2,45 Å (Gambar 2). Rerata jarak Co^{2+} -H untuk lapisan hidrasi pertama dan lapisan hidrasi kedua adalah 2,75 Å dan 5,10 Å, secara berurutan. Kurva distribusi jarak Co^{2+} -H memberikan informasi tentang orientasi molekul air (ligan) terhadap ion Co^{2+} . Nilai jarak Co^{2+} -H yang lebih besar dibanding dengan jarak Co^{2+} -O pada tiap lapisan hidrasi menjelaskan bahwa hidrasi ion Co^{2+} oleh molekul-molekul air terjadi melalui interaksi antara ion Co^{2+} dengan atom O pada molekul air. Jadi, pada sistem larutan, ion Co^{2+} dikelilingi oleh molekul-molekul air dengan posisi atom O mendekati sedangkan atom H menjauhi ion Co^{2+} .

b. Bilangan koordinasi ion Co^{2+} dalam air

Data struktur berikutnya adalah bilangan koordinasi yang memberikan informasi tentang banyaknya ligan berikatan kovalen koordinasi dengan ion

pusat membentuk senyawa kompleks. Ligan dalam konteks peristiwa hidrasi ion logam adalah molekul air, sedangkan ion pusat adalah ion logam atau ion Co^{2+} . Hasil analisis data koordinat pergerakan molekul menunjukkan bahwa pada lapisan hidrasi pertama, ion Co^{2+} memiliki hanya satu jenis bilangan koordinasi. Hal yang berbeda terjadi pada lapisan hidrasi kedua, bilangan koordinasi ion Co^{2+} adalah beragam (Gambar 3).



Gambar 3. Distribusi bilangan koordinasi ion Co^{2+} dalam larutan, hasil simulasi DM QMCF terhadap 1 ion Co^{2+} dalam 999 molekul air. Bilangan koordinasi pada lapisan hidrasi pertama ditunjukkan dengan batang hitam sedangkan bilangan koordinasi pada lapisan hidrasi kedua ditunjukkan oleh batang putih. Gambar 3 menunjukkan distribusi

bilangan koordinasi ion Co^{2+} pada lapisan hidrasi pertama dan kedua, hasil simulasi DM QMCF. Ion Co^{2+} memiliki bilangan koordinasi 6 pada lapisan hidrasi pertama dengan kebolehjadian 100%. Jadi, hanya ada satu jenis struktur kompleks ion Co^{2+} yang terjadi pada lapisan hidrasi pertama selama simulasi, yaitu kompleks yang mengandung 6 molekul air yaitu ion kompleks

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Struktur ini juga ditemukan pada hasil simulasi DM *ab initio* QM/MM dan hasil eksperimen dengan metode difraksi [2]. Bilangan koordinasi ion Co^{2+} pada lapisan hidrasi kedua adalah beragam. Ion Co^{2+} memiliki 8 jenis bilangan koordinasi pada rentang 12 – 19, dengan kebolehjadian terbesar ada pada bilangan koordinasi 16 (28,97%). Informasi ini menunjukkan bahwa lapisan hidrasi pertama lebih kaku daripada lapisan hidrasi kedua. Data bilangan koordinasi pada lapisan hidrasi kedua hasil simulasi DM QMCF dapat melengkapi data yang belum tersedia melalui cara eksperimen [8].

KESIMPULAN

Simulasi Dinamika Molekul *Quantum Mechanical Charge Field* dapat digunakan untuk memperoleh data struktur hidrasi ion Co^{2+} dalam larutan. Struktur hidrasi ion Co^{2+} dalam larutan memiliki hanya satu bilangan koordinasi pada lapisan hidrasi pertama.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Direktorat Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia melalui

Hibah Penelitian Kerja Sama Perguruan Tinggi (Pekerti) Tahun 2012 Nomor Kontrak:

304/SP2H/PL/Dit.Litabmas/IV/2012.

Terima kasih juga disampaikan untuk *Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry* (AIC), Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada.

DAFTAR RUJUKAN

- [1]. Iswanto, P., Armunanto, R., and Pranowo, H. D., 2011, *Indo. J. Chem.*, vol. 10(3), p. 352-356.
- [2]. Armunanto, R., Schwenk, C. F., Setiaji, A.H.B., dan Rode, B.M., 2003, *Chem. Phys. Lett.*, 295, p. 63.
- [3]. Rode, B.M and Hofer, T.S., 2006, *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 3, pp. 525-539.
- [4]. Remsungnen, T., dan B.M. Rode, 2004, *Chem. Phys. Lett.*, 385, p. 491.
- [5]. Bhattacharjee, A., Hofer, T. S., Pribil, A. B., Randolph, B. R., Lim, L.H.V., Lichtenberger, and Rode, B. M., 2009, *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, p.13007–13013.
- [6]. Rode, B.M, T.S. Hofer and M.D. Kugler, 2007, "*The Basics of Theoretical and Computational Chemistry*", John Wiley and Sons Inc, New York.
- [7]. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B.

Johnson, W. Chen, M. W. Wong,
C. Gonzalez, and Pople, J. A.,
2003, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc.,
Pittsburgh PA.

[8]. Ohtaki, H. and Radnai T., 1993,
Chem. Rev., 93, 1157-1204

TANYA JAWAB

Pemakalah : ponco iswanto

Penanya : Wahyu Utomo

Pertanyaan:

Apa fase dari ion Kobalt (II) dan
bagaimana prinsip simulasinya?

jawaban

Fasenya cairan dan prinsip simulasinya
adalah mempelajari statistika mekanik
fase larutan.