

SOLVATION STRUCTURE DETERMINATION OF Ni^{2+} ION IN WATER BY MEANS OF MONTE CARLO METHOD

Penentuan Struktur Solvasi Ion Ni^{2+} di dalam Air dengan Metode Monte Carlo

Tutik Arindah, Bambang Setiaji, Harno Dwi Pranowo
Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Determination of solvation structure of Ni^{2+} ion in water has been achieved using Monte Carlo method using canonic assemble (NVT constant). Simulation of a Ni^{2+} ion in 215 H_2O molecules has been done under NVT condition (298.15 K). The results showed that number of H_2O molecules surround Ni^{2+} ion were 8 molecules in first shell and 17 molecules in second shell, interaction energy of Ni^{2+} - H_2O in first shell was -68.7 kcal/mol and in second shell was -9.8 kcal/mol, and there were two angles of O- Ni^{2+} -O, i.e. 74° and 142° . According to those results, the solvation structure of Ni^{2+} ion in water was cubic antisymmetric.

Keywords: *Water simulation, Monte Carlo simulation*

PENDAHULUAN

Solvasi ion merupakan fenomena yang terjadi jika kristal ionik terlarut di dalam suatu pelarut yang berisikan molekul-molekul yang membentuk asosiasi elektronik dengan ion tersebut. Pemahaman tentang struktur hidrasi ion dapat diperoleh dari beberapa macam metode pengamatan. Menurut metode yang digunakan struktur hidrasi terbagi atas tiga kategori, yaitu struktur statik, struktur dinamis, dan struktur yang didasarkan pada energetika interaksi ion dan molekul air. Struktur statik dihasilkan oleh difraksi neutron dan sinar-X, yang didasarkan pada rata-rata waktu dan ruang interaksi ion-air. Struktur dinamis diperoleh dari pengukuran menggunakan NMR, yaitu pada saat ion dikelilingi oleh molekul air yang bergerak lebih cepat dibandingkan dengan waktu frekuensi medan magnet yang digunakan. Energi interaksi ion-air akan menentukan struktur hidrasi suatu ion. Interaksi ion-air bersifat kuat bila interaksi antara molekul air dan ion secara termodinamik bersifat eksotermis.

Metode penentuan struktur solvasi ion secara garis besar dapat dibagi menjadi tiga, yaitu metode spektroskopi, hamburan dan simulasi komputer. Metode spektroskopi dan hamburan banyak digunakan dalam penelitian secara eksperimental. Pada penentuan struktur hidrasi ion secara eksperimental belum mampu

menjelaskan struktur hidrasi kulit kedua dari ion, seperti jumlah molekul air yang terkoordinasi dan jarak interaksi antara ion dan molekul air [1], oleh sebab itu diperlukan suatu pendekatan teoritis untuk menjelaskan kekurangan tersebut di atas, yaitu melalui simulasi komputer.

Simulasi komputer merupakan suatu pendekatan teoritis untuk menganalisa struktur dan dinamika molekul serta keseluruhan molekul dalam fasa terkondensasi dan fasa gas. Simulasi dapat diklasifikasikan menjadi tiga kategori dinamika molekul (MD, *Molecular Dynamics*) dan simulasi Monte Carlo (MC). Metode MD dapat digunakan untuk menggambarkan sifat struktur dan dinamik sistem, sedangkan metode MC hanya dapat menggambarkan sifat struktur sistem secara statis saja.

Fungsi energi potensial merupakan salah satu variabel yang penting sebagai masukan pada simulasi MC. Energi potensial yang cukup memberikan kontribusi pada pembentukan fungsi energi potensial adalah energi potensial pasangan. Keberhasilan penggunaan energi potensial pasangan dalam simulasi ditandai dengan adanya kesesuaian dari data simulasi komputer dengan data eksperimen. Tetapi bila kesesuaian itu tidak terjadi, maka diperlukan suatu pendekatan lain dari energi potensial pasangan dengan menambahkan suatu koreksi, yang disebut potensial koreksi badan-tiga.

Studi teoritis hidrasi ion Ni^{2+} telah dilakukan oleh Bounds [2] dengan menggunakan simulasi dinamika molekul. Berdasarkan fungsi distribusi radialnya, diketahui bahwa jarak ikatan antara Ni^{2+} -O sebesar 2,17 Å dan Ni^{2+} -H sebesar 2,76 Å, jumlah atom O yang mensolvasi Ni^{2+} pada kulit hidrasi pertama sejumlah 8, sedangkan jumlah atom H-nya lebih besar dari 16.

Data eksperimen perhitungan interaksi ion Ni^{2+} dengan air terhidrat pada fasa padat dari metode difraksi sinar-X dan EXAFS [1] menunjukkan bahwa rata-rata jumlah molekul air yang berada di hidrasi kulit pertama adalah 6, dan jarak interaksi Ni^{2+} -O sebesar 2,07 Å. Hidrasi kulit kedua dari ion Ni^{2+} di dalam H_2O belum bisa dianalisa secara jelas bila hanya menggunakan data-data eksperimen, sehingga perlu pendekatan teoritis untuk menerangkannya. Kendala lain yang dihadapi oleh peneliti eksperimen adalah kesulitan meneliti interaksi ion Ni^{2+} dan pelarutnya tanpa ada pasangan anionnya, atau dalam bentuk garamnya.

Simulasi ion di dalam air dengan menggunakan metode Monte Carlo juga telah banyak dilakukan. Ion yang disimulasi dapat dihitung secara mandiri yaitu Na^+ dan K^+ [3], Li^+ [4]. Selain unsur-unsur golongan I dan II dalam sistem periodik, studi teoritis juga dilakukan pada ion logam-logam transisi, seperti Cu^+ [5], Cu^{2+} [6], dan Co^{2+} [7].

Fungsi energi potensial yang dibentuk dari potensial pasangan telah digunakan di dalam simulasi Monte Carlo, seperti pada simulasi ion Cu^+ di dalam pelarut air maupun ammonia cair [5]. Jumlah molekul air dan ammonia yang mengelilingi ion Cu^+ adalah 6, jarak antara ion Cu^+ dengan atom O dari air dan atom N dari ammonia sebesar 2,2 Å. Besarnya angka hidrasi ini sesuai dengan data eksperimen [8]. Ketidakberhasilan potensial pasangan untuk menggambarkan struktur hidrasi ion di dalam pelarutnya diatasi dengan menambahkan koreksi badan-tiga pada perhitungan fungsi energi potensialnya. Penggunaan fungsi energi potensial jenis ini dapat dilihat pada simulasi Cu^{2+} di dalam air [9]. Berdasarkan nilai integrasi fungsi distribusi radialnya, jumlah air yang mengelilingi Cu^{2+} adalah 6 dan ini sesuai dengan hasil eksperimen.

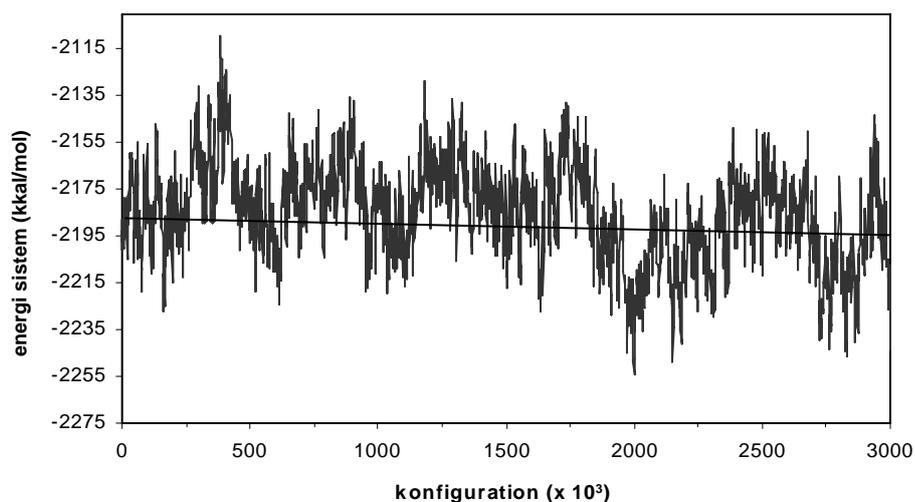
Dalam penelitian ini akan dilakukan simulasi Monte Carlo untuk mendapatkan kejelasan tentang struktur solvasi Ni^{2+} di dalam air, baik pada kulit hidrasi pertama maupun kedua. Model interaksi ion Ni^{2+} - H_2O yang digunakan adalah potensial pasangan (*pair potential*) yang diturunkan dari perhitungan *ab initio* menggunakan himpunan basis potensial kulit inti efektif untuk ion Ni^{2+} .

METODOLOGI

Simulasi Monte Carlo dilakukan untuk sistem yang mengandung 1 ion Ni^{2+} dan 215 molekul air dengan menggunakan potensial pasangan Ni^{2+} - H_2O yang disusun oleh Arindah [10] dan potensial pasangan H_2O - H_2O [11]. Simulasi dilakukan pada suhu 298 K dengan densitas air 0,997 g cm^{-3} . Kondisi batas periodik dan *cut-off* dari suku eksponensial pada separuh panjang boks simulasi diterapkan pada simulasi ini [12]. Empat juta iterasi diperlukan untuk mendapatkan kondisi keseimbangan sistem. Untuk menyakinkan bahwa energi sistem yang dicapai merupakan energi sistem dalam keseimbangan dilakukan proses pemanasan sistem pada suhu 500 K dengan jumlah 0,5 juta konfigurasi, kemudian dilakukan pendinginan lagi pada suhu 298,15 K. Dilakukan proses pencapaian keseimbangan dengan melakukan simulasi sebanyak 3 juta konfigurasi. Setelah sistem dalam keadaan keseimbangan, dilakukan pengambilan data untuk evaluasi struktur hidrasi ion Ni^{2+} di dalam air, sebanyak 3 juta konfigurasi. Analisis hasil simulasi menghasilkan distribusi radial dari Ni^{2+} -O, Ni^{2+} -H, O-O, O-H; distribusi interaksi potensial pasangan Ni^{2+} - H_2O dan H_2O - H_2O ; distribusi sudut ikatan O- Ni^{2+} -O; dan distribusi angka hidrasi dari molekul H_2O yang mengelilingi Ni^{2+} .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Simulasi komputer dengan menggunakan metode Monte Carlo telah digunakan pada sistem yang berisikan 216 spesies, yaitu satu ion Ni^{2+} dan 215 H_2O . Dalam hal ini H_2O dibuat berjumlah jauh lebih banyak dari Ni^{2+} agar kondisi ensambel kanonis dapat tercapai, yaitu apabila Ni^{2+} dapat bergerak bebas keluar masuk kotak simulasi, tanpa mengubah potensial kimia di dalam kotak simulasi. Selain itu, hasil simulasi diharapkan dapat menunjukkan beberapa lapis kulit hidrasi Ni^{2+} secara jelas. Simulasi dilakukan dengan menggunakan fungsi potensial pasangan Ni^{2+} - H_2O dan H_2O - H_2O pada suhu 298,15 K. Interaksi H_2O - H_2O digambarkan melalui fungsi potensial dengan model CF2 [11]. Panjang kotak berulang sebesar 18,709 Å, didasarkan pada densitas H_2O pada suhu 298,15 K yaitu sebesar 0,9971 g. cm^{-3} . Konfigurasi awal dari sistem ditetapkan secara acak. Sistem mencapai kesetimbangan setelah dilakukan simulasi sebanyak 3 juta konfigurasi.

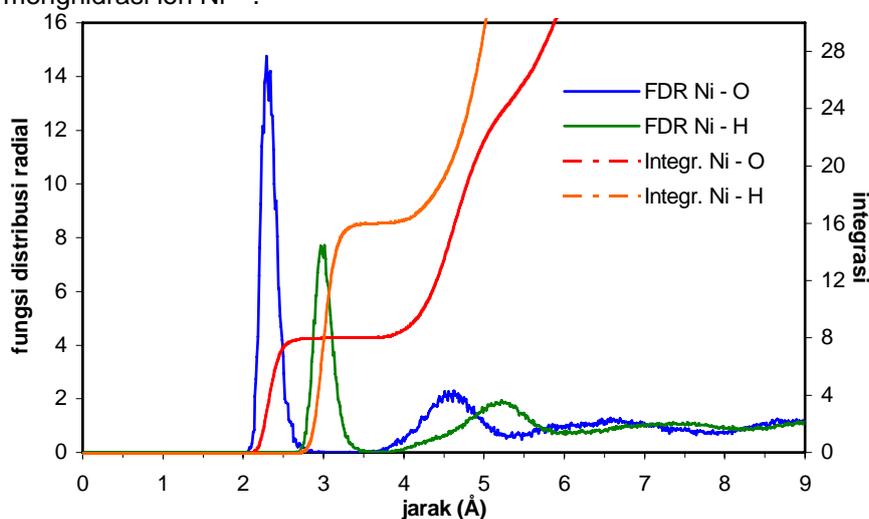


Gambar 1 Fluktuasi energi sistem dengan 3 juta konfigurasi pada bagian pengambilan sampel.

Tabel 1 Nilai karakteristik dari fungsi distribusi radial $g_{\alpha\beta}(r)$ untuk sistem $Ni^{2+}-H_2O$.

α	β	r_{M1}	r_{m1}	$n_{\alpha\beta}(m1)$	r_{M2}	r_{m2}	$n_{\alpha\beta}(m2)$
Ni	O	2,29	2,82	8	4,62	5,47	17,62
Ni	H	2,69	3,31	16,02	5,22	6,01	61,93

r_{M1} , r_{M2} dan r_{m1} , r_{m2} adalah jarak dalam satuan Å, pada saat $g_{\alpha\beta}(r)$ mempunyai nilai maksimum pertama dan kedua serta nilai minimum pertama dan kedua. $n_{\alpha\beta}(m1)$ dan $n_{\alpha\beta}(m2)$ adalah bilangan integrasi yang menggambarkan jumlah molekul H_2O yang menghidrasi ion Ni^{2+} .



Gambar 2 Fungsi distribusi radial $Ni^{2+}-O$ beserta bilangan integrasinya dari hasil simulasi Monte Carlo pada sistem $Ni^{2+}-H_2O$.

Kesetimbangan sistem ditandai oleh keadaan fluktuasi energi sistem yang bila dialurkan mempunyai tangen arah mendekati 0. Uji kesetimbangan dilakukan dengan melakukan pemanasan sistem pada suhu 500 K. Setelah mencapai 500 ribu konfigurasi pemanasan dihentikan dan dilakukan pendinginan kembali pada suhu 298,15 K. Langkah pemanasan dan pendinginan dilakukan untuk menguji sistem memang dalam keadaan kesetimbangan. Selain

energi interaksi yang berfluktuasi, kesetimbangan sistem ditandai juga oleh grafik fungsi distribusi radial yang halus (*smooth*). Proses analisis struktur hidrasi ion Ni^{2+} dilakukan dengan cara pengambilan sampel dari 3 juta konfigurasi pada sistem yang sudah mencapai kesetimbangan.

Analisis Struktur

Fungsi distribusi radial (FDR) untuk $Ni^{2+}-O$ dan $Ni^{2+}-H$ beserta jumlah integrasi fungsi dapat

dilihat pada Gambar 2, sedangkan nilai karakteristik hasil simulasi MC dapat dilihat pada Tabel 1.

Pada Gambar 2, daerah hidrasi pertama ion Ni^{2+} diwakili oleh puncak pertama dari fungsi distribusi radial $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ yang berpusat pada 2,29 Å; yang berarti jarak antara ion Ni^{2+} dan atom O dari molekul H_2O sebesar 2,29 Å. Nilai 2,29 Å merupakan jarak $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ yang paling banyak tersampel dalam simulasi, sehingga menunjukkan jarak terdekat $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ yang paling mungkin terdapat di dalam sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$. Jumlah bilangan hidrasi rata-rata untuk kulit hidrasi pertama ditunjukkan oleh jumlah atom O dari FDR Ni-O, yaitu sebesar 8, atau dengan kata lain jumlah molekul H_2O yang mengelilingi Ni^{2+} sebanyak 8 buah. Besarnya bilangan hidrasi ini dihitung dari integrasi fungsi distribusi radial sampai dengan jarak minimum pertama, 2,82 Å. Puncak tajam yang ditunjukkan oleh FDR Ni-O menunjukkan struktur $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ bersifat *rigid* (kaku).

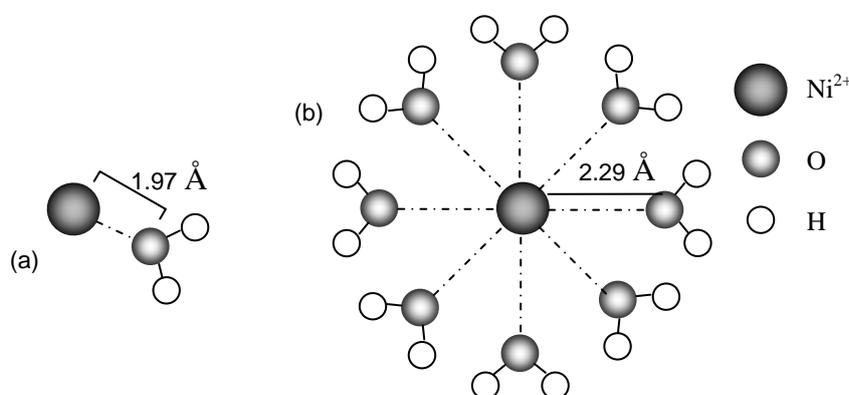
Jarak antara ion Ni^{2+} dan atom O hasil simulasi 0,32 Å lebih besar dari jarak optimum yang dihasilkan dari perhitungan *ab-initio* untuk interaksi $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$. Beda jarak $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ sebesar 0,32 Å ini disebabkan oleh banyaknya jumlah molekul air di sekitar ion Ni^{2+} . Pada hasil simulasi, molekul air yang mengelilingi ion Ni^{2+} adalah 8, sedangkan pada perhitungan *ab initio* jarak optimum ion $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ didasarkan hanya pada interaksi satu molekul air dengan satu ion Ni^{2+} . Fenomena perpanjangan jarak $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ pada hasil simulasi dimungkinkan adanya kebutuhan ruang yang lebih besar untuk mengakomodasi 8 molekul air disekitar ion Ni^{2+} . Secara proyeksi perpanjangan jarak antara ion Ni^{2+} dan atom O dapat diilustrasikan seperti pada gambar 3.

Gambar 3 (a) merupakan gambar proyeksi interaksi ion Ni^{2+} dengan satu molekul H_2O pada

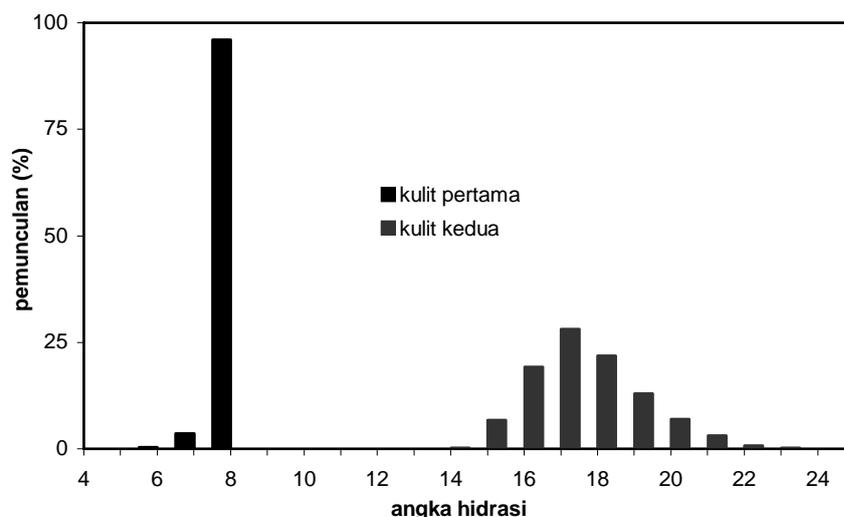
perhitungan *ab initio*, sedangkan Gambar 3 (b) merupakan gambaran proyeksi interaksi ion Ni^{2+} dengan 8 molekul H_2O . Selain diakibatkan perbedaan jumlah molekul H_2O yang mengelilingi ion Ni^{2+} , perpanjangan jarak antara ion Ni^{2+} dan atom O juga disebabkan oleh adanya tolakan antar molekul H_2O di sekitar ion Ni^{2+} , yang secara lebih jelas dapat dilihat pada pembahasan efek potensial 1 H_2O dan 2 H_2O untuk ion Ni^{2+} .

Setelah mencapai jarak minimum pertama, kurva fungsi distribusi radial $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ (gambar 3) mendekati nol dan menjadi tetap sampai dicapai puncak kedua. Jarak antara maksimum pertama dan maksimum kedua kurva fungsi distribusi radial $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ lebih dari 1 Å. Fenomena ini membuktikan bahwa molekul-molekul H_2O pada kulit pertama stabil, atau dengan kata lain laju pertukaran molekul H_2O pada kulit hidrasi pertama ke kulit kedua atau sebaliknya berjalan sangat lambat [5].

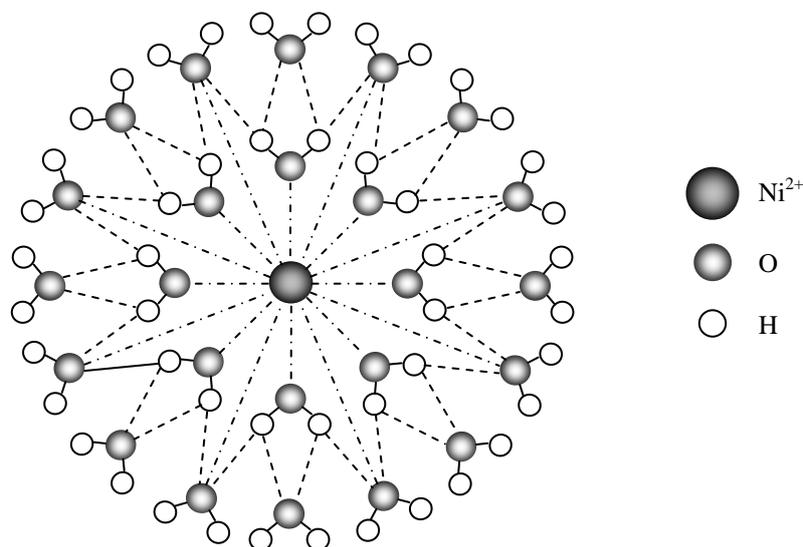
Pada jarak 2,69 Å kurva fungsi distribusi radial dari $\text{Ni}^{2+}\text{-H}$ (Gambar 3) mencapai nilai maksimum pertama dan turun sampai nilai minimumnya pada jarak 3,31 Å. Puncak ini menunjukkan jumlah atom H dari H_2O pada kulit hidrasi pertama ion Ni^{2+} . Besarnya nilai integrasi FDR Ni-H yang dimulai dari jarak 2,68 Å sampai 3,31 Å sebesar 16,02, ini berarti jumlah atom H dari molekul H_2O yang mengelilingi ion Ni^{2+} sebesar 16. Jumlah atom H ini sesuai dengan kelipatan dua dari jumlah atom O, yaitu 8 buah. Puncak pertama dari kurva fungsi distribusi radial $\text{Ni}^{2+}\text{-H}$ tidak tumpang tindih dengan puncak pertama dari fungsi distribusi radial $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$, dan puncak pertama dari FDR Ni-H terjadi pada jarak yang lebih panjang dari puncak pertama dari FDR Ni-O. Fenomena ini menunjukkan bahwa hidrasi pada kulit pertama mempunyai struktur yang kaku dengan atom oksigen mengarah ke ion Ni^{2+} .



Gambar 3 Ilustrasi proyeksi perubahan jarak interaksi $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ dari (a) hasil perhitungan *ab-initio* ke (b) hasil simulasi MC dalam 2 dimensi



Gambar 4 Distribusi angka hidrasi pada hidrasi kulit pertama dan kedua dari sistem Ni²⁺-H₂O.



Gambar 5 Ilustrasi proyeksi interaksi antara ion Ni²⁺, molekul air pada kulit hidrasi pertama dan molekul air pada kulit hidrasi kedua.

Distribusi angka hidrasi dari hasil simulasi ditunjukkan oleh Gambar 4. Hasil analisis menunjukkan bahwa kulit hidrasi pertama diisi oleh 8 molekul air dengan kelimpahan sebesar 95,97 % dan juga terdapat angka 6 (0,4 %) dan angka 7 (3,63 %). Pada kulit hidrasi kedua, jumlah molekul air yang mengelilingi ion Ni²⁺ rata-rata sebanyak 17 molekul, dengan persentase sebesar 28,1%. Selain angka 17 terdapat juga angka 15 (6,7%), 16 (19,19%), 18 (21,83%), 19 (13%), 20 (6,96%) dan 21 (3,1%). Besarnya penyebaran jumlah molekul air pada kulit hidrasi kedua menunjukkan bahwa struktur hidrasi kedua dari ion Ni²⁺ tidak bisa ditentukan secara tepat, tetapi dalam jangkauan yang lebar. Ini bisa disebabkan karena perhitungan *ab initio* belum mampu secara tepat melakukan

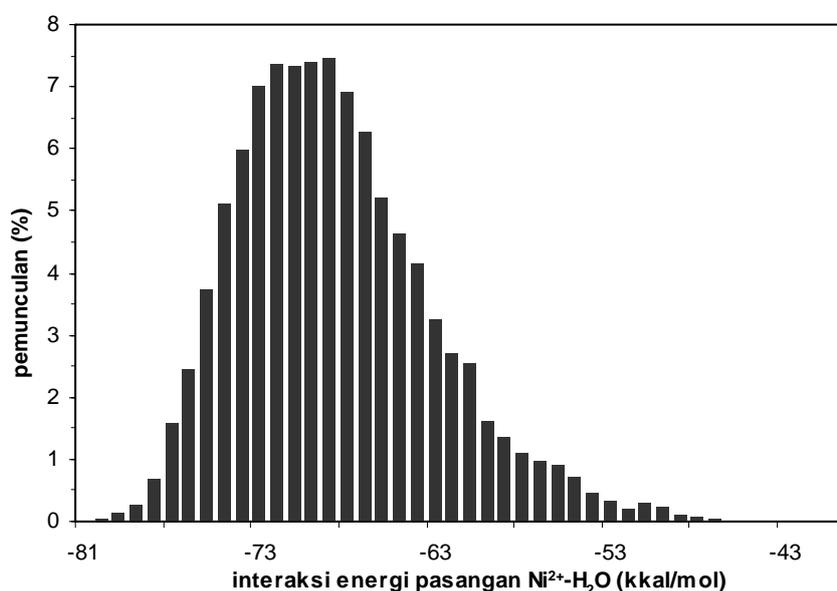
perhitungan seperti pada perhitungan struktur hidrasi pertama. Molekul-molekul air pada kulit hidrasi kedua berinteraksi dengan molekul-molekul air pada kulit hidrasi pertama. Dapat diprediksi bahwa jumlah molekul air pada kulit kedua dapat diprediksi dua kali jumlah molekul air pada kulit hidrasi pertama.

Prediksi di atas didasarkan pada kemampuan molekul air untuk mengadakan ikatan hidrogen. Hasil simulasi menunjukkan bahwa jumlah air di kulit hidrasi kedua lebih besar dari yang diperkirakan. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi antara molekul pelarut di kulit hidrasi kedua dengan kulit hidrasi pertama tidak didominasi oleh ikatan hidrogen. Secara proyeksi interaksi antara ion Ni²⁺, molekul H₂O yang terletak di kulit hidrasi

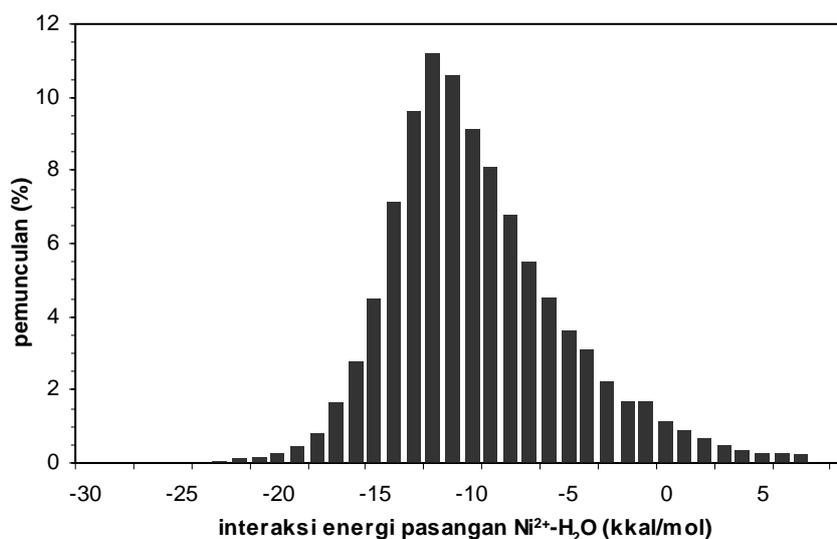
pertama dan molekul H₂O yang terletak di kulit hidrasi kedua dapat diilustrasikan pada Gambar 5.

Distribusi energi pasangan untuk Ni²⁺-H₂O pada kulit hidrasi pertama ditunjukkan pada Gambar 6 dan pada kulit hidrasi kedua pada Gambar 7. Rerata energi potensial pasangan berharga -68,7 kkal/mol, 15 kkal/mol lebih tinggi dari hasil energi global minimum pada perhitungan *ab initio*. Ini dapat diterangkan seperti pada kasus perbedaan jarak interaksi ion Ni²⁺ dari H₂O hasil simulasi dan hasil perhitungan

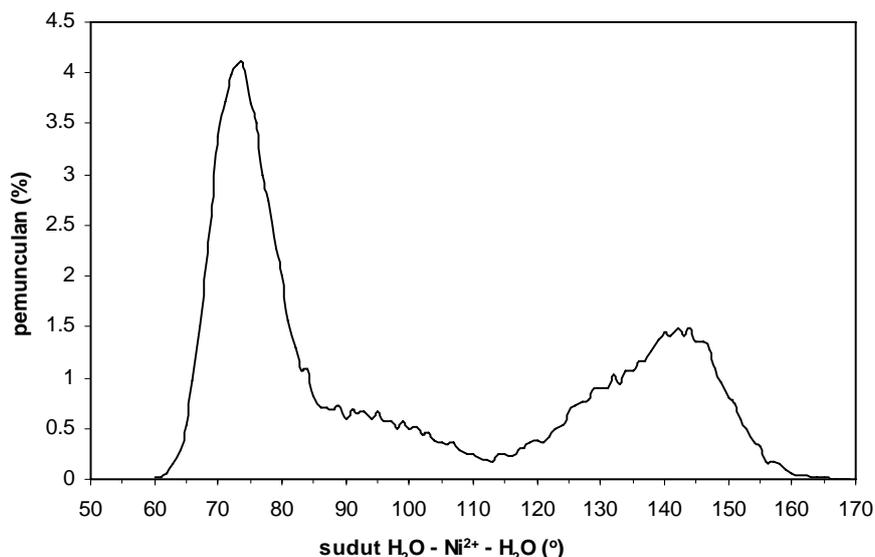
ab initio. Pada perhitungan *ab initio* molekul air yang terlibat hanya satu, sedangkan pada simulasi ini yang dilibatkan dalam perhitungan sebanyak 8 molekul air, sehingga semakin banyak molekul air yang mengelilingi ion Ni²⁺ berakibat naiknya energi potensial rerata pasangan. Lebih jelas fenomena perpanjangan jarak interaksi Ni²⁺-O dan perubahan energi potensial pasangan dapat dilihat pada pembahasan efek potensial 1 H₂O dan 2 H₂O untuk Ni²⁺.



Gambar 6 Distribusi interaksi energi pasangan sistem Ni²⁺-H₂O pada kulit hidrasi pertama



Gambar 7 Distribusi interaksi energi pasangan sistem Ni²⁺-H₂O pada kulit hidrasi kedua

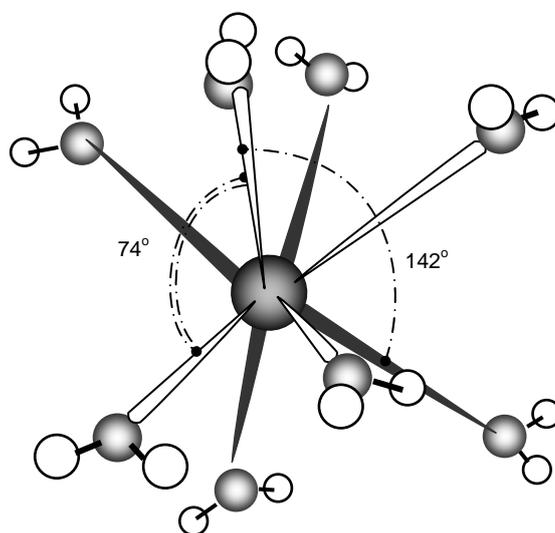


Gambar 8 Distribusi sudut ikatan sistem $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ pada kulit hidrasi pertama.

Pada penelitian ini, perhitungan potensial intermolekuler hanya menggunakan perhitungan potensial pasangan, sehingga berakibat pada *overestimate*-nya hasil simulasi. Khususnya pada jumlah molekul air yang mengelilingi ion Ni^{2+} pada kulit hidrasi pertama, yaitu sebanyak 8 molekul. Hasil simulasi ini tidak sesuai dengan hasil eksperimen, yang menunjukkan 6 molekul air di sekitar Ni^{2+} [13]. Perbedaan hasil simulasi dengan hasil eksperimen disebabkan oleh penggunaan potensial pasangan yang hanya memperhitungkan interaksi dua spesies (Ni^{2+} dan H_2O), sehingga energi hasil perhitungan *ab initio* potensial pasangan menjadi rendah sekali ($-82,112$ kkal/mol), bila dibandingkan dengan energi hasil simulasi $-68,69$ kkal/mol. Energi potensial pasangan yang besar (berharga negatif besar) menyebabkan ion Ni^{2+} mempunyai kemampuan yang lebih besar untuk menarik molekul air di sekitarnya (8 molekul air). Keadaan *overestimate* pada hasil simulasi dapat diatasi dengan menambahkan suatu koreksi pada langkah perhitungan potensial intermolekulernya. Koreksi dilakukan dengan penambahan satu molekul H_2O yang kedua pada sistem potensial pasangan, sehingga potensial intermolekuler digambarkan sebagai interaksi antara $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$, dan sering disebut dengan perhitungan potensial intermolekuler yang memasukkan koreksi tiga badan. Dengan masuknya spesies lain (H_2O yang kedua) maka interaksi tolakan antar spesies $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ diperhitungkan. Perhitungan tolakan $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ menyebabkan energi potensial intermolekuler menurun dan akan berakibat jumlah molekul air yang mampu ditarik oleh Ni^{2+} menjadi lebih kecil [14].

Pada kulit hidrasi kedua energi potensial pasangan rerata sebesar $-9,8$ kkal/mol (Gambar 7). Ini berarti interaksi ion Ni^{2+} dengan molekul air pada kulit hidrasi kedua sangat lemah bila dibandingkan dengan interaksi ion Ni^{2+} dengan molekul air pada kulit hidrasi pertama. Atau dengan kata lain, molekul air pada kulit hidrasi kedua mudah mengalami perubahan struktur dibandingkan molekul air pada kulit hidrasi pertama. Dibandingkan dengan kekuatan ikatan hidrogen yang sebesar -6 kkal/mol [15], nilai rerata energi interaksi pasangan pada kulit hidrasi kedua lebih kuat. Ini menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi pada kulit hidrasi kedua tidak hanya ikatan hidrogen antara molekul air kulit hidrasi pertama dengan molekul air kulit hidrasi kedua tetapi juga adanya interaksi ionik dari ion Ni^{2+} dengan molekul polar H_2O .

Selain distribusi radial dan distribusi energi potensial pasangan, struktur hidrasi ion Ni^{2+} di dalam air dapat juga diterangkan dengan distribusi sudut ikatan $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$, atau lebih tepat sudut ikatan antara $\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{O}$. Pada Gambar 8, terlihat bahwa distribusi sudut ikatan $\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{O}$ mempunyai dua puncak, masing-masing pada 74° dan pada 142° . Intensitas sudut 74° lebih tinggi dibandingkan sudut 142° , ini berarti keberadaan struktur Ni^{2+} terhidrasi dengan sudut ikatan $\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{O}$ sebesar 74° lebih besar dibandingkan dengan sudut 142° . Dari distribusi sudut ikatan $\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{O}$ dan distribusi radial $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ dicoba untuk mengilustrasikan struktur hidrasi ion Ni^{2+} seperti pada Gambar 9.



Gambar 9 Ilustrasi struktur hidrasi ion Ni^{2+} di dalam air pada hidrasi kulit pertama dalam perspektif 3 dimensi.

Evaluasi Efek Potensial 1 H_2O dan 2 H_2O untuk Ni^{2+}

Efek potensial 1 H_2O dan 2 H_2O pada interaksi Ni^{2+} dan H_2O diteliti dengan perhitungan *ab initio*. Metode *ab initio* digunakan untuk menghitung energi optimasi dari spesies $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ dan $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$. Himpunan basis yang digunakan untuk menghitung energi optimasi sama dengan himpunan basis yang digunakan untuk menentukan energi potensial pasangan, yaitu himpunan basis *Double- ζ polarisasi (DZP)* yang dikemukakan oleh Dunning [17] untuk H_2O dan untuk Ni^{2+} , himpunan basis LANL2 *Double- ζ ECP* yang dikemukakan oleh Hay dan Wadt [18].

Energi interaksi Ni^{2+} - H_2O untuk kompleks $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ sebesar $-81,3697$ kkal/mol untuk kompleks $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ sebesar $-71,3875$ kkal/mol. Dengan demikian interaksi Ni^{2+} - H_2O pada 1 H_2O lebih kuat dibandingkan pada 2 H_2O . Hal ini diakibatkan oleh energi tolakan (ΔE_{rep}) pada 2 H_2O lebih besar ($12,401$ kkal/mol) daripada akibat 1 H_2O (0 kkal/mol). Energi tolakan (ΔE_{rep}) dihasilkan oleh keberadaan molekul H_2O yang lebih dari satu. Dari pembahasan efek potensial 1 H_2O dan 2 H_2O terhadap interaksi Ni^{2+} - H_2O ini dapat dipahami bila terjadi pergeseran energi global minimum hasil perhitungan *ab initio* sebesar $-82,112$ kkal/mol ke hasil simulasi $-68,64$ kkal/mol, karena pada hasil simulasi sudah memasukkan energi tolakan H_2O - H_2O yang dihasilkan oleh 8 molekul H_2O di kulit

hidrasi pertama. Untuk itu penelitian ini harus dilanjutkan dengan memasukkan pengaruh efek badan-tiga H_2O - Ni^{2+} - H_2O ke dalam model interaksi antar molekul dalam sistem hidrasi ion Ni^{2+} .

KESIMPULAN

Hasil simulasi Monte Carlo dari sistem yang terdiri dari 1 ion Ni^{2+} dan 215 molekul H_2O pada suhu $298,15$ K adalah sebagai berikut:

1. Pada sistem Ni^{2+} - H_2O , terdapat 8 molekul air yang mengelilingi Ni^{2+} pada kulit hidrasi pertama dan 17 molekul air pada kulit hidrasi kedua. Pada kulit hidrasi pertama molekul air berada pada jarak $2,29$ Å dari ion Ni^{2+} , sedangkan pada kulit hidrasi kedua, jarak Ni^{2+} -O sebesar $4,62$ Å.
2. Energi interaksi Ni^{2+} - H_2O pada kulit hidrasi pertama sebesar $-68,7$ kkal/mol dan $-9,8$ kkal/mol untuk kulit hidrasi kedua. Energi interaksi Ni^{2+} - H_2O kulit hidrasi kedua sebesar 4 kkal/mol lebih besar dari energi ikatan hidrogen (± 6 kkal/mol), sehingga pengaruh tarikan *Coulombic* dari ion Ni^{2+} terhadap H_2O pada kulit hidrasi kedua masih lebih dominan daripada ikatan hidrogen antara H_2O pada kulit hidrasi pertama dengan H_2O pada kulit hidrasi kedua.
3. Pada kulit hidrasi pertama, sudut ikatan O- Ni^{2+} -O menunjukkan angka 74° dan 142° . Keberadaan sudut 74° lebih besar dari pada sudut 142° , sehingga bentuk struktur ion Ni^{2+} di dalam air

bersesuaian dengan bentuk adalah kubus antiprismatik.

DAFTAR PUSTAKA

1. Ohtaki, H. and Radnai, T., 1993, *Chem. Rev.*, 93, 1157.
2. Bounds, D. G. *Mol. Phys.* 1985, 54, 1335.
3. Tongraar, A., Liedl, K. R., and Rode, B. M., 1998, *Chem. Phys. Lett.*, 286, 56.
4. Kheawsrikul, S., Hannongbua, S.U., Kokpol, S.U., and Rode, B.M., 1989, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85(6), 643.
5. Pranowo, H.D., Setiaji, A.H.B., and Rode, B.M., 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 11115.
6. Marini, G.W., Liedl, K.R., and Rode, B.M., 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 11387.
7. Gilson, H.S.R., and Krauss, M., 1998, *J. Phys. Chem. A*, 102, 6525.
8. Clemmer, D. E., and Armentrout, P. B., 1991, *J. Phys. Chem.*, 95, 3084.
9. Texler, N. R., and Rode, B. M. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 15714.
10. Arindah, T., 2000, Penentuan Struktur Solvasi ion Ni^{2+} di dalam Air dengan Metode Monte Carlo, *Thesis*, Pasca Sarjana Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
11. Jansco, G., Heinzinger, K., and Bopp, P., 1985, *Z-Naturforsch*, 34a, 1235
12. Allen M. P., and Tildesley D. J., 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, UK.
13. Hoffmann, M.M., Darab, J.G., Palmer, B. J., and Fulton, J.L., 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 8471
14. Cordeiro, M. N. D. S., Gomes, J. A. N. F. A., Gonzales-Lafont, A., and Liuch, J. M., 1990, *J. Chem. Phys.*, 141, 379.
15. Murrel, J. N., and Jenkins, A.D., 1994, *Properties of Liquids and Solutions*; second edition, John Wiley & Sons, New York.
16. Walker, N. R.; Firth, S., and Stace, A.J., 1998, *Chem. Phys. Lett.*, 292, 125.
17. Dunning Jr., T.H., 1970, *J. Chem. Phys.*, 53, 2823.
18. Hay, P.J. and Wadt, W.R., 1985, *J. Chem. Phys.*, 82, 270.