

Ni²⁺ ION IN WATER; FORMATION OF INTERMOLECULAR POTENTIAL FUNCTION

Ion Ni²⁺ di Dalam Air; Pembentukan Fungsi Potensial Intermolekul

Bambang Setiaji dan Tutik Arindah

Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Pair potential function of Ni²⁺-H₂O system has been constructed by *ab initio* method at UHF (Unrestricted Hartre-Fock) level. The basis sets used for energy interaction calculation were LANL2 Double- ζ ECP of Hay and Wadt for Ni²⁺ and Double- ζ Polarization of Dunning for H₂O. Construction of pair potential function was done by collecting more than 3000 energy points that represent all interactions of Ni²⁺ ion and water. The pair potential function of Ni²⁺-H₂O resulted of fitting proses by standard deviation of 3,25 kcal/mol is

$$\Delta E_{2b} = \sum_{i=1}^3 A_{iM} r_{iM}^{-5} + B_{iM} r_{iM}^{-9} + C_{iM} \exp(-D_{iM} r_{iM}) + q_i q_M r_{iM}^{-1}$$

where A_{iM} , B_{iM} , C_{iM} and D_{iM} are fitting parameter of Ni²⁺-O or Ni²⁺-H, r_{iM} is distance of i atoms between H₂O and Ni²⁺, q_i is charge of i atoms of H₂O resulted by Mulliken population analysis, and q_M is net charge of Ni²⁺ ion.

Keywords: Ni²⁺ ion in water, intermoleculer potential function.

PENDAHULUAN

Solvasi adalah fenomena yang terjadi jika kristal ionik terlarut di dalam suatu pelarut yang berisikan molekul-molekul sehingga terbentuk asosiasi elektronik dengan ion tersebut. Jika digunakan pelarut air, maka proses ini disebut hidrasi.

Hidrasi ion merupakan salah satu subjek yang sangat menarik bagi kimiawan, khususnya pada mereka yang tertarik pada reaksi-reaksi di dalam pelarut air dan beberapa kajian perilaku ion di dalam air seperti penentuan jumlah hidrasi ion, laju pertukaran molekul air terkoordinasi di sekitar ion dan interaksi energi antara ion dan molekul air. Penelitian di bidang ini telah dilakukan baik secara eksperimental maupun secara teoritis [1].

Studi secara teoritis pada interkasi ion logam telah banyak diteliti, baik di dalam air Na⁺ [2], K⁺ [3], Li⁺ [4], Ca⁺ [5], Mg²⁺ dan Be²⁺ [6], Cu⁺ [7], Cu²⁺ [8], Co²⁺ [9] atau di dalam pelarut lain seperti ammoniak yaitu pada Cu⁺ [10], Li⁺ [11], Na⁺ [12], K⁺ [13], Zn²⁺ [14], Mg²⁺ dan Be²⁺ [12] dan Cu²⁺ [7] dengan menggunakan simulasi Monte Carlo atau dinamika molekul. Kajian ini dilakukan untuk memperoleh informasi mengenai interaksi antara zat terlarut dan pelarutnya.

Penelitian tentang solvasi ion di dalam pelarut non air sangat sedikit dibanding dengan

penelitian di dalam air dan larutan ion-air. Pada umumnya air lebih banyak digunakan sebagai pelarut daripada pelarut yang lain, karena jumlah ion yang dapat larut di dalam air lebih besar daripada di dalam pelarut non air. Dengan jumlah atom yang lebih banyak, pelarut non air memiliki lebih banyak energi interaksi yang harus dihitung pada saat pembuatan potensial intermolekul, sehingga akan menjadi lebih rumit bila dilakukan simulasi komputer pada sistem ini.

Penentuan potensial intermolekul dapat dilakukan dengan dua cara yaitu secara eksperimental dan secara analitik. Penentuan secara eksperimental mengalami kesulitan karena pada penentuan potensial intermolekul membutuhkan banyak data interaksi antar spesies dan tentunya ini akan membutuhkan banyak biaya, sehingga peneliti lebih menyukai penentuan potensial intermolekul ini secara analitik yaitu dengan menggunakan metode *ab initio* dalam penguimpulan data energi interaksi. Potensial intermolekul selanjutnya disajikan dalam bentuk fungsi matematik yang tergantung pada jarak dan orientasi interaksi masing-masing spesies yang terlibat.

Potensial intermolekul ion Ni²⁺ di dalam air berperan sangat penting, khususnya sebagai suatu masukan simulasi baik itu Monte Carlo maupun dinamika molekul yang menggambarkan

interaksi ligan dan kation ($\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$), dan interaksi pelarut-pelarut ($\text{H}_2\text{O}\text{-H}_2\text{O}$). Tetapi pada makalah ini hanya ditekankan pada pembentukan potensial intermolekul dari $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$, yaitu fungsi potensial pasangan dari Ni-H dan Ni-O.

METODOLOGI

A. Pemilihan himpunan basis yang terbaik untuk sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$

Himpunan basis terbaik ditentukan dengan melakukan seleksi pada beberapa variasi himpunan basis (tabel 1) yang diambil dari *database* secara langsung melalui internet (www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html). Terdapat dua langkah seleksi himpunan basis, yaitu tidak adanya perpindahan muatan pada masing-masing spesies (ion Ni^{2+} dan molekul H_2O), dan nilai kesalahan superposisi himpunan basis (BSSE –*Basis Set Superposition Error*–) relatif kecil pada jarak optimal dari interaksi antar spesies.

Tabel 1 Variasi himpunan basis untuk ion Ni^{2+} dan molekul H_2O

| Ni^{++} | H_2O |
|--------------------|----------------------|
| SBJKC | 6 – 31G* |
| Lanl2 D2 ECP | SBJKC |
| Ahlrichs VDZ | Ahlrich VDZ |
| DZVP (DFT Orbital) | DZVP (DFT Orbital) |
| Stuttgart RSC ECP | Lanl2DZ ECP |
| Wachter-f | DZP Dunning |

Untuk seleksi pertama, dipersiapkan suatu file masukan berupa koordinat molekul H_2O dan ion Ni^{2+} yang divariasikan untuk jarak interaksi Ni^{2+} dengan atom O dari molekul H_2O . Jarak yang diambil adalah $1,4 \text{ \AA} \leq r_{\text{Ni-O}} \leq 15 \text{ \AA}$. Geometri H_2O dibuat tetap (*rigid*) sesuai dengan data eksperimen [15], O-H berjarak 0,9601 Å dan H-O-H bersudut 104,47°. File masukan dari variasi jarak ini kemudian dijalankan dengan menggunakan variasi himpunan basis. Bila terdapat 36 variasi himpunan basis dan 17 variasi jarak, maka data energi yang didapatkan sama dengan 612. Pada setiap jarak sesuai dengan variasi himpunan basisnya dilakukan pengontrolan terjadinya perpindahan muatan, khususnya pada jarak 10 Å sampai 15 Å. Variasi himpunan basis yang diambil untuk seleksi berikutnya adalah variasi himpunan basis yang tidak mengandung perpindahan muatan.

Nilai BSSE dihitung dengan terlebih dahulu menyiapkan lima macam file masukan, yaitu file masukan untuk menghitung

$$E_{\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}}, E_{\text{Ni}^{2+}(\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O})},$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}(\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O})}, E_{\text{Ni}^{2+}} \text{ dan } E_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Masing-masing variasi himpunan basis dijalankan untuk menghitung lima macam energi tersebut. Nilai BSSE dihitung berdasarkan koreksi *counterpoise* [8] yaitu:

$$\Delta E(R) = E^{AB}(R) - E^A - E^B$$

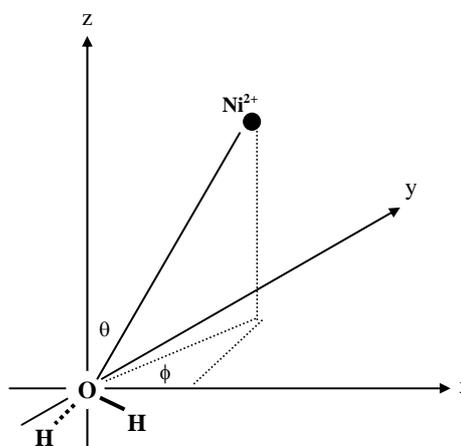
$$\Delta E^{CP} = E^{AB}(R) - E^{A\{AB\}}(R) - E^{B\{AB\}}(R)$$

$$BSSE = E^{A\{AB\}}(R) + E^{B\{AB\}}(R) - E^A - E^B$$

R adalah jarak AB . Sebagai penyederhanaan, diasumsikan bahwa metode mekanika kuantum yang digunakan untuk memperoleh E^{AB} , E^A dan E^B adalah berukuran tetap. E^A adalah energi A dengan perhitungan yang hanya menggunakan fungsi basis A dan E^B adalah energi B dengan perhitungan yang hanya menggunakan fungsi basis B . $E^{A\{AB\}}$ dan $E^{B\{AB\}}$ adalah energi masing-masing monomer yang diperoleh dengan menggunakan fungsi basis dimer lengkap $\{AB\}$ pada geometri AB yang bersesuaian. Fungsi basis $\{B\}$ dalam perhitungan $E^{A\{AB\}}$ dan $\{A\}$ dalam perhitungan $E^{B\{AB\}}$ disebut himpunan basis maya (*ghost*). Semua perhitungan energi dilakukan dengan menggunakan program GAUSSIAN94 [16].

B. Penyusunan Fungsi Potensial Pasangan

Langkah penyusunan fungsi potensial pasangan dapat dibagi menjadi dua, yaitu pengumpulan titik energi dan *fitting* titik energi menjadi suatu bentuk fungsi matematis.



Gambar 1 Geometri dari sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ selama pengumpulan titik energi dari permukaan energi potensial.

Dalam pengumpulan titik-titik energi dari kompleks Ni²⁺-H₂O, molekul H₂O ditempatkan pada titik asal (0,0,0) sistem koordinat kartesian dan Ni²⁺ digerakkan dalam ruang konfigurasi yang divariasikan melalui parameter geometrik radial dan sudut, yaitu : 1,4 Å ≤ r_{Ni²⁺-H₂O} ≤ 15 Å, 0° ≤ θ ≤ 180° dan 0° ≤ φ ≤ 90° (gambar 1). Energi interaksi, ΔE_{2b} antara Ni²⁺ dan H₂O dihitung dari pengurangan energi *ab initio* hasil perhitungan energi kompleks monohidrasi E_{Ni²⁺-H₂O} dengan

spesies terisolasi E_{Ni²⁺} dan E_{H₂O} atau dalam bentuk matematisnya adalah :

$$\Delta E_{2b} = E_{Ni^{2+}-H_2O} - E_{Ni^{2+}} - E_{H_2O} \quad (4)$$

Masing-masing variasi geometri dihitung dengan menggunakan himpunan basis yang telah diperoleh pada point A. Energi-energi yang dihasilkan berjumlah lebih dari 3000 ini, dikumpulkan dalam satu file yang siap untuk langkah *fitting*. *Fitting* energi dilakukan untuk mendapatkan suatu bentuk fungsi persamaan matematik yang mewakili energi tersebut. Proses *fitting* menggunakan program RODFIT dengan presisi ganda.

Bentuk persamaan fungsi potensial pasangan yang umum adalah ;

$$\Delta E_{2bd} = \sum_{i=1}^n A_{iM} r_{iM}^{-X} + B_{iM} r_{iM}^{-Y} + C_{iM} \exp(-D_{iM} r_{iM}) + q_i q_M r_{iM}^{-1}$$

A_{iM}, B_{iM}, C_{iM} dan D_{iM} adalah parameter *fitting*, r_{iM} jarak antara atom ke-i dari Ni²⁺ dan H₂O, q_i dan q_M adalah muatan atom dari Ni²⁺ dan H₂O, n adalah jumlah atom. X dan Y adalah variabel bebas yang dimasukkan secara coba-coba. Nilai X dan Y

diambil berdasarkan nilai standar deviasi yang diperoleh dari proses *fitting*.

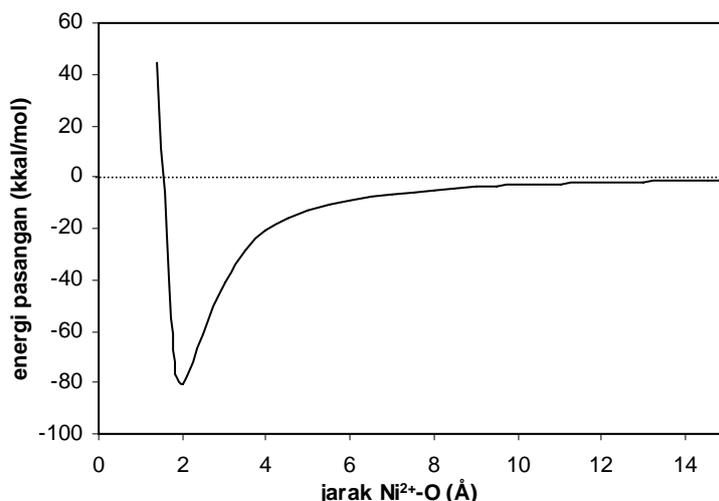
Algoritma digunakan dalam penyusunan fungsi potensial secara analitik dengan metode kuadrat terkecil dari Lavenberg–Marquart.

HASIL DAN PEMBAHASAN

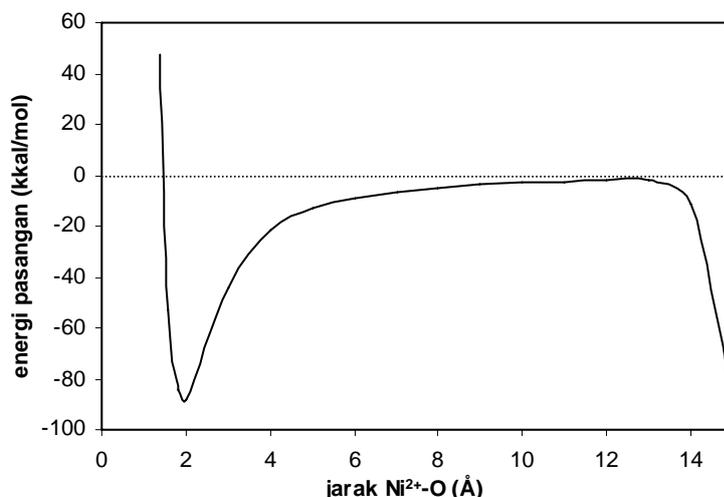
A. Himpunan basis yang terbaik untuk sistem Ni²⁺-H₂O

Himpunan basis merupakan suatu bentuk pernyataan numerik yang mengandung angka-angka parameter koefisien dan eksponensial dari fungsi gaussian untuk menggambarkan fungsi gelombang orbital masing-masing atom dari sistem Ni²⁺-H₂O, yaitu atom Ni, O dan H. Jenis-jenis himpunan basis yang digunakan diambil dari *database* melalui internet dengan alamat www.emsl.gov:2080/forms/basisform.html.

Penentuan himpunan basis yang terbaik untuk Ni²⁺ dan H₂O dilakukan dengan perhitungan *ab initio* pada energi interaksi Ni²⁺-H₂O dengan menggunakan prosedur medan keajegan diri (SCF –*Self Consistent Field*–) pada tingkat UHF (*Unrestricted Hartree Fock*–). Penggunaan tingkat UHF dalam perhitungan disebabkan sistem yang dihitung mempunyai elektron yang tak berpasangan, yaitu Ni²⁺. Perhitungan energi interaksi dilakukan dengan memvariasikan jarak interaksi antara ion Ni²⁺ dan atom O dari H₂O, yaitu antara 1,4 Å sampai dengan 15 Å.



Gambar 2 Kurva energi interaksi Ni²⁺-H₂O yang tergantung pada jarak Ni²⁺-O



Gambar 3 Kurva energi interaksi Ni²⁺-H₂O yang tergantung pada jarak interaksi, dengan menggunakan himpunan basis yang menghasilkan efek perpindahan muatan.

Pembatasan pengambilan jarak 1,4 Å sampai dengan 15 Å didasarkan pada keterwakilan penggambaran energi interaksi Ni²⁺-H₂O yang tergantung dari jarak interaksi. Pada jarak dekat, energi yang dominan adalah energi tolak menolak antar spesies yang ada, sehingga energi interaksi berharga positif. Pada jarak kurang dari 1,4 Å, energi interaksi berharga sangat positif, sehingga tidak dilakukan perhitungan energi interaksi Ni²⁺-H₂O untuk jarak Ni²⁺-O yang kurang dari 1,4 Å. Hal ini juga didasarkan pada asumsi bahwa kebolehjadian H₂O berada pada jarak kurang dari 1,4 Å dari ion Ni²⁺ sangatlah kecil. Energi interaksi merupakan fungsi jarak. Diperoleh hasil bahwa energi interaksi menurun secara bertahap dan mencapai minimum pada jarak 2 Å yaitu -80,22 kkal/mol. Bila jarak terus diperbesar maka energi interaksi kedua spesies ini pun semakin kecil, tetapi tidak mencapai nilai positif. Pada jarak 15 Å, energi interaksi mendekati nilai nol, sehingga dinyatakan bahwa pada jarak lebih dari 15 Å kedua spesies tidak saling berinteraksi secara signifikan (gambar 2).

Pembatasan pengambilan jarak 1,4 Å sampai dengan 15 Å didasarkan pada keterwakilan penggambaran energi interaksi Ni²⁺-H₂O yang tergantung dari jarak interaksi. Pada jarak dekat, energi yang dominan adalah energi tolak menolak antar spesies yang ada, sehingga energi interaksi berharga positif. Pada jarak kurang dari 1,4 Å, energi interaksi berharga sangat positif, sehingga tidak dilakukan perhitungan energi interaksi Ni²⁺-H₂O untuk jarak Ni²⁺-O yang kurang dari 1,4 Å. Hal ini juga didasarkan pada asumsi bahwa kebolehjadian H₂O berada pada jarak kurang dari 1,4 Å dari ion

Ni²⁺ sangatlah kecil. Energi interaksi merupakan fungsi jarak. Diperoleh hasil bahwa energi interaksi menurun secara bertahap dan mencapai minimum pada jarak 2 Å yaitu -80,22 kkal/mol. Bila jarak terus diperbesar maka energi interaksi kedua spesies ini pun semakin kecil, tetapi tidak mencapai nilai positif. Pada jarak 15 Å, energi interaksi mendekati nilai nol, sehingga dinyatakan bahwa pada jarak lebih dari 15 Å kedua spesies tidak saling berinteraksi secara signifikan (gambar 2).

Selain energi interaksi mendekati nol, pengambilan jarak 15 Å sebagai jarak batas terjauh perhitungan energi interaksi ini mengacu pada besarnya panjang kotak berulang (18,7 Å) yang digunakan di dalam simulasi Monte Carlo. Kotak berulang adalah suatu unit berulang dari sistem cairan yang didalamnya terdiri dari spesies-spesies penyusunnya (1 ion Ni²⁺ dan 215 molekul H₂O). Di dalam simulasi Monte Carlo terdapat penerapan aturan bayangan terkecil yang panjangnya sama dengan setengah kali panjang kotak berulang, yaitu 9,35 Å. Besarnya jarak aturan bayangan terkecil kurang dari 15 Å, sedangkan pada aturan bayangan terkecil inilah interaksi antar spesies dihitung, di luar aturan bayangan terkecil interaksi antar spesies dianggap nol. Dari alasan-alasan di atas maka pengamatan interaksi ion Ni²⁺ dan H₂O hanya dilakukan pada jarak 1,4 Å sampai 15 Å.

Pemilihan himpunan basis didasarkan pada keberhasilan perhitungan interaksi Ni²⁺-H₂O tanpa mengubah konfigurasi elektron pada dua spesies yang berinteraksi, dan nilai kesalahan superposisi himpunan basis yang relatif kecil. Konfigurasi elektron tidak mengalami perubahan berarti

perhitungan dengan menggunakan himpunan basis yang ada tidak menghasilkan perubahan muatan dan densitas spin atom-atomnya, yang selanjutnya dikenal dengan efek perpindahan muatan. Efek ini dengan mudah dapat dikenali dengan cara penggambaran kurva energi interaksi $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ sebagai fungsi jarak. Efek perpindahan muatan terjadi, bila kurva interaksi pada jarak lebih dari 14 Å mengalami perubahan yang tajam, secara lebih jelas dapat dilihat pada gambar 3.

Himpunan basis yang digunakan merupakan hasil kombinasi keenam himpunan basis (tabel 1) yaitu terdapat 36 kombinasi himpunan basis. Interaksi energi yang dihasilkan dari perhitungan dengan menggunakan kombinasi himpunan basis tersebut diteliti ada tidaknya efek perpindahan muatan, maka terdapat 8 buah kombinasi himpunan basis yang mempunyai keajegan muatan dan densitas spin khususnya pada atom Ni (tabel 2).

Atom Ni yang mempunyai konfigurasi $(\text{Ar})3d^84s^2$ dan untuk membentuk ion Ni^{2+} akan melepaskan 2 elektronnya yang berasal dari orbital 4s. Pada kondisi normal ion Ni^{2+} mempunyai 2 elektron tak berpasangan dan ini terletak pada orbital 3d, sehingga densitas spin orbitalnya berharga 3. Densitas spin didefinisikan sebagai $2n+1$, n menyatakan jumlah bilangan kuantum spin. Muatan dan densitas spin pada ion Ni^{2+} akan terus dijaga saat mengadakan interaksi dengan molekul H_2O . Bila pada saat interaksi ion Ni^{2+} dan molekul H_2O terjadi efek perpindahan muatan maka ini berarti terjadi perubahan konfigurasi elektron baik pada Ni^{2+} maupun pada O. Efek kimia yang terjadi dikarenakan perubahan konfigurasi elektron pada masing-masing spesies, yaitu berubahnya Ni^{2+} menjadi Ni^+ dan H_2O menjadi H_2O^+ . Bila kombinasi himpunan basis ini tetap digunakan, berakibat pada kesalahan

penggambaran orbital atomik sistem, yang selanjutnya dapat mempengaruhi validitas data dari perhitungan potensial pasangan.

Delapan kombinasi himpunan basis pada tabel 2 diteliti kesalahan superposisinya. Dari hasil perhitungan nilai kesalahan superposisi himpunan basis diperoleh kombinasi himpunan basis terbaik untuk ion Ni^{2+} adalah LANL2 *Double- ζ* ECP dan untuk H_2O adalah *Double- ζ* Polarisasi dari Dunning, karena kombinasi himpunan basis tersebut menunjukkan nilai kesalahan superposisi yang relatif kecil (tabel 3).

Pada penelitian sebelumnya [17] terbukti bahwa kesalahan superposisi himpunan basis bergantung pada sistem yang dipelajari dan lebih spesifik lagi, bergantung pada konfigurasi geometriknya. Pengaruh BSSE dapat dilihat secara signifikan hanya pada jarak pendek, yaitu pada saat energi potensial didominasi oleh gaya tolak-menolak. Nilai kesalahan superposisi himpunan basis yang kecil menunjukkan bahwa himpunan basis yang diterapkan dalam perhitungan dapat digunakan untuk memprediksi permukaan energi potensial dengan ketelitian kuantitatif.

Interaksi $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ mencapai energi global minimum pada jarak 1,97 Å. Pada jarak 2 Å (tabel 3) perbedaan nilai energi hasil perhitungan SCF dengan hasil perhitungan *counterpoise* adalah 1,52 kkal/mol. Perbedaan nilai ini masih dapat diterima, karena dibandingkan dengan energi interaksi masing-masing dari hasil perhitungan, perbedaan nilai tersebut sangat kecil. Selain pada jarak 2 Å, nilai kesalahan superposisi himpunan basis mendekati nol secara cepat di sekitar 7 Å. Fenomena ini memberikan penegasan bahwa variasi himpunan basis di atas sesuai untuk sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$.

Tabel 2 Kombinasi himpunan basis Ni^{2+} dan H_2O yang tidak mengandung efek perpindahan muatan.

| No | Himpunan Basis | |
|----|------------------|----------------------|
| | Ni^{2+} | H_2O |
| 1. | LanL2 DZ ECP | SBKJC |
| 2. | LanL2 DZ ECP | Ahlich VDZ |
| 3. | LanL2 DZ ECP | DZVP (DFT Orbital) |
| 4. | LanL2 DZ ECP | LanL2 DZ ECP |
| 5. | LanL2 DZ ECP | DZP Dunning |
| 6. | Ahlich VDZ | DZVP (DFT Orbital) |
| 7. | Ahlich VDZ | LanL2 DZ ECP |
| 8. | Ahlich VDZ | DZP Dunning |

Tabel 3 Nilai kesalahan superposisi himpunan basis (BSSE) pada variasi jarak Ni²⁺-H₂O

| Jarak Ni – O Å | Ni – H ₂ O | | |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------|------|
| | ΔE^{SCF} , kkal/mol | ΔE^{CP} , kkal/mol | BSSE |
| 1,40 | 44,47 | 41,32 | 3,08 |
| 2,00 | -80,22 | -81,73 | 1,52 |
| 2,50 | -60,87 | -61,75 | 0,88 |
| 3,50 | -28,78 | -28,98 | 0,19 |
| 4,00 | -21,16 | -21,27 | 0,11 |
| 5,00 | -13,05 | -13,09 | 0,04 |
| 6,00 | -8,94 | -8,96 | 0,02 |
| 7,00 | -6,52 | -6,53 | 0,01 |
| 8,00 | -4,97 | -4,97 | 0,00 |
| 8,50 | -4,39 | -4,39 | 0,00 |
| 9,50 | -3,51 | -3,51 | 0,00 |
| 10,00 | -3,16 | -3,16 | 0,00 |
| 11,00 | -2,61 | -2,61 | 0,00 |
| 12,00 | -2,19 | -2,19 | 0,00 |
| 13,00 | -1,86 | -1,86 | 0,00 |
| 14,00 | -1,61 | -1,61 | 0,00 |
| 15,00 | -1,40 | -1,40 | 0,00 |

Tabel 4 Parameter optimasi akhir dari interaksi atom O dan H dari H₂O dengan Ni²⁺

| Atom | Muatan | A | B | C | D |
|--------------------|---------|---|---|---------------------------|--------------------|
| Ni ²⁺ - | (a.u) | (kkal.mol ⁻¹ Å ⁻⁵) | (kkal.mol ⁻¹ Å ⁻⁹) | (kkal.mol ⁻¹) | (Å ⁻¹) |
| O | -0,6598 | -3143,560 | 2277,056 | 96740,054 | 3,609 |
| H | 0,3299 | -1138,736 | 1091,750 | 7876,403 | 2,684 |

ECP digunakan di dalam himpunan basis khususnya pada atom Ni, untuk mengatasi perhitungan yang cukup besar, apalagi LANL2 *Double- ζ* termasuk salah satu himpunan basis yang terluaskan. Bila semua elektron pada semua orbital pada atom Ni dihitung akan memberikan beban perhitungan dan memerlukan waktu yang cukup besar. Untuk mengatasinya dilakukan pembagian yaitu orbital-orbital yang termasuk di dalam orbital 3*p* seperti orbital 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s* dan 3*p* diperlakukan sebagai kulit orbital dalam, dan orbital diluar 3*p* seperti orbital 3*d*, dan

4*s* diperlakukan sendiri-sendiri sesuai dengan jenis orbitalnya. Selanjutnya keadaan ini akan mengurangi beban perhitungan, karena perhitungan secara teliti dilakukan hanya pada orbital valensi saja (3*d*) [18].

Dari pengamatan ada tidaknya efek perpindahan muatan dan perhitungan kesalahan superposisi himpunan basis diperoleh hasil bahwa himpunan basis *Double- ζ* polarisasi (DZP) yang dikemukakan oleh Dunning [19] untuk H₂O dan untuk Ni²⁺ himpunan basis LANL2 *Double- ζ* ECP yang

dikemukakan oleh Hay dan Wadt [18] adalah himpunan basis yang terbaik yang akan digunakan untuk menentukan potensial pasangan $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$.

B. Fungsi Potensial Pasangan $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$

Untuk mensimulasi satu ion Ni^{2+} di dalam 215 molekul H_2O diperlukan potensial pasangan yang menggambarkan interaksi antara spesies dalam sistem yaitu ion $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Potensial pasangan $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ cukup tersedia di kepustakaan dan yang paling sering digunakan adalah model *Central Force*, CF2 [19], sedangkan potensial pasangan $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ akan disusun pada penelitian ini.

Potensial pasangan $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ dibentuk dari *fitting* titik energi yang berjumlah lebih dari 3000 energi yang dihasilkan dari perhitungan *ab initio*. Perhitungan molekul menggunakan himpunan basis yang dihasilkan dari pemilihan himpunan basis terbaik (langkah A), yaitu kombinasi himpunan basis LANL2 *Double- ζ* ECP untuk Ni^{2+} dari Hay dan Wadt dan *Double- ζ* polarisasi untuk H_2O dari Dunning. Selama perhitungan, posisi koordinat H_2O dibuat tetap sedangkan posisi Ni^{2+} divariasikan, sedemikian sehingga posisi-posisi Ni^{2+} mewakili semua orientasi ruang sistem $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$. Proses *fitting* untuk membentuk suatu fungsi potensial secara analitik diperoleh melalui metode kuadrat terkecil dari algoritma Lavenberg-Marquart dengan melakukan variasi tipe potensial. Fungsi potensial analitik $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ yang menggambarkan semua interaksi elektrostatik dan interaksi van der Waals adalah:

$$\Delta E_{2b} = \sum_{i=1}^3 A_{im} r_{im}^{-5} + B_{im} r_{im}^{-9} + C_{im} \exp(-D_{im} r_{im}) + q_i q_M r_{im}^{-1}$$

A_{im} , B_{im} , C_{im} dan D_{im} adalah parameter *fitting* yang diberikan dalam tabel 4, r_{im} adalah jarak antara atom ke- i dari molekul H_2O dan Ni^{2+} , q_i adalah muatan atom ke- i dari molekul H_2O yang dihasilkan oleh analisis populasi Mulliken, dan q_M adalah muatan total ion Ni^{2+} .

Dalam penyusunan fungsi potensial pasangan, titik-titik energi dari konfigurasi-konfigurasi hasil variasi jarak dan sudut antar ion Ni^{2+} dan molekul air, terlebih dahulu diseleksi untuk mendapatkan data masukan pada proses *fitting*. Titik-titik energi yang digunakan adalah titik energi yang tidak mengandung adanya perpindahan elektron secara drastis dari spesies satu ke spesies yang lain. Sebagai contoh pada konfigurasi $\phi = 30^\circ$; $\theta = 60^\circ$, energi total kompleks $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ berubah dari $-1,094$ kkal/mol ke $-84,240$ kkal/mol dari jarak $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$ 14 \AA ke 15 \AA .

Perubahan energi ini disebabkan adanya pembentukan Ni^+ dan H_2O^+ . Hal ini berarti bahwa energi yang terukur pada konfigurasi tersebut tidak menggambarkan interaksi $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$, sehingga tidak mungkin diikuti dalam proses *fitting*. Bila titik-titik energi ini digunakan dalam proses *fitting* maka menyebabkan fungsi potensial yang terbentuk tidak dapat menunjukkan kelakuan yang baik khususnya pada hasil test fungsi potensialnya.

Titik-titik energi yang dimasukkan di dalam proses *fitting* adalah semua titik energi yang berada di bawah energi 50 kkal/mol. Hal ini disebabkan nilai energi di atas 50 kkal/mol dihasilkan oleh interaksi jarak pendek dari $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$. Interaksi jarak pendek yang menghasilkan tolakan besar mempunyai kebolehjadian kecil terjadi dalam simulasi. Standar deviasi antara data *fitting* dan data SCF sebesar $3,25$ kkal/mol. Bentuk fungsi potensial yang diperoleh secara analitik ini mempunyai kemiripan dengan fungsi potensial yang sebelumnya telah disusun untuk pemodelan hidrasi beberapa ion logam [11,12,14].

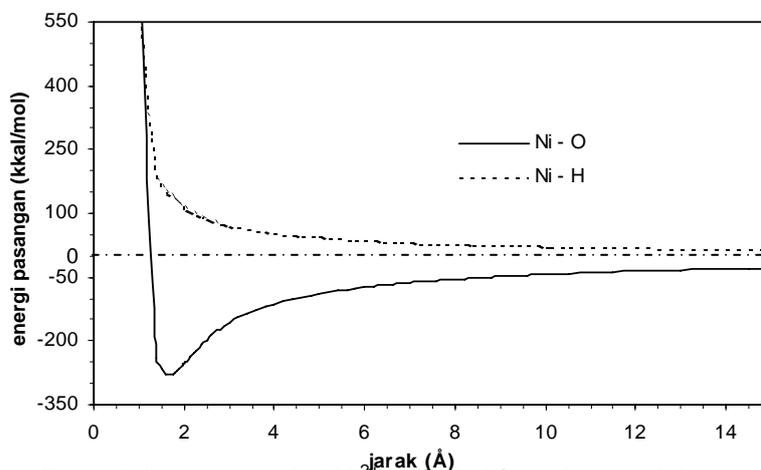
Persamaan (6) mengandung r^{-5} dan r^{-9} , yaitu suku yang memperhitungkan tarikan antar spesies (Ni^{2+} dengan atom O atau Ni^{2+} dengan atom H). Suku ketiga yang berbentuk eksponensial dari persamaan (6), adalah suku yang memperhitungkan tolakan antar spesies. Penggunaan fungsi eksponensial pada persamaan (6) dapat mempercepat perhitungan pada simulasi Monte Carlo. Kecepatan perhitungan bersifat relatif, khususnya bila dibandingkan dengan fungsi potensial pasangan *Lennard-Jones*. Hal ini dikarenakan hitungan tolakan antar spesies pada persamaan *Lennard-Jones* diwakili oleh suku yang tergantung pada jarak, r^{-12} . Suku terakhir dari persamaan (6) juga tergantung pada jarak yang memperhitungkan tarikan elektrostatik. Perbedaan suku ini dengan suku-suku sebelumnya adalah ketergantungannya pada muatan masing-masing spesies. Suku ini sangat penting dimasukkan mengingat spesies yang dihitung adalah spesies yang bermuatan, Ni^{2+} dan spesies polar, H_2O .

Untuk menganalisis fungsi potensial yang dihasilkan, semua suku interaksi atom-atom diteliti secara grafikal (gambar 4). Semua suku pada fungsi potensial menunjukkan perilaku yang diharapkan menurut keadaan alamiahnya, yaitu pasangan $\text{Ni}^{2+}-\text{H}$ tolak-menolak pada seluruh variasi jarak yang diberikan dan dibuktikan dengan grafik yang terletak di atas

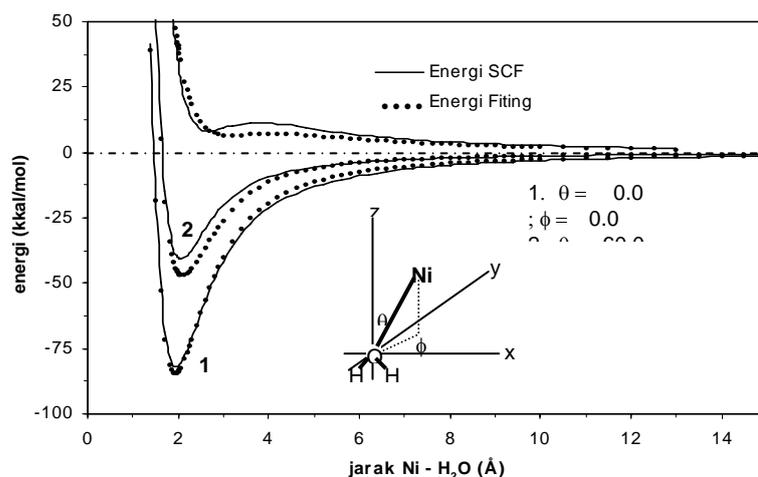
sumbu x. Interaksi Ni²⁺-O menggambarkan bentuk potensial tolak-menolak pada jarak pendeknya dan interaksi tarikan pada jarak di sekitar keadaan yang stabil (global minimum). Minimum dicapai pada jarak Ni²⁺-O sebesar jarak Ni²⁺-O sebesar 1,95 Å dengan energi minimum sebesar -82,112 kkal/mol.

Suatu parameter yang mengindikasikan kualitas fungsi adalah hubungan antara posisi energi minimum dari ΔE_{SCF} dan ΔE_{FIT} . Untuk menggambarkan hubungan ini, maka diperlukan suatu kurva potensial dalam beberapa konfigurasi. Kurva perbandingan antara energi yang dihasilkan oleh perhitungan SCF dan *fitting* dapat dilihat pada gambar 5. Pada konfigurasi untuk $\phi = 0^\circ$; $\theta = 0^\circ$, yang dinotasikan dengan 1, mewakili tarikan sepasang atom yang

menunjukkan daerah global minimum dari sistem interaksi Ni²⁺-H₂O. Pada konfigurasi $\phi = 150^\circ$; $\theta = 75^\circ$, yang dinotasikan 3, mewakili tolakan sepasang atom. Pada grafik notasi 1 terlihat grafik E_{SCF} sesuai dengan grafik E_{FIT} , ini berarti fungsi potensial pasangan mempunyai kualitas tinggi dan dapat dijadikan sebagai fungsi potensial pasangan yang mewakili semua orientasi ruang ini terhadap posisi molekul H₂O, sedangkan pada grafik yang bernotasi 3, terjadi kekurang-sesuaian antara grafik E_{SCF} dan E_{FIT} . Tetapi perbedaan antara E_{SCF} dan E_{FIT} pada kedua konfigurasi masih dapat diterima, karena standar deviasinya 3,25 kkal/mol.



Gambar 4 Potensial pasangan dari Ni²⁺-H₂O dari fungsi potensial yang menggunakan nilai akhir dari parameter *fitting*, yang diberikan pada tabel 4.



Gambar 5 Perbandingan energi yang diperoleh dari perhitungan *ab initio*, ΔE_{SCF} dan dari fungsi potensial, ΔE_{FIT} pada sistem Ni²⁺-H₂O, yang menggunakan nilai akhir parameter yang diberikan pada tabel 5, untuk nilai $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 150^\circ$ dan $\phi = 0^\circ, 75^\circ$.

Kualitas energi hasil *fitting* juga ditunjukkan oleh gambar 6, yaitu berupa pengaluran energi potensial hasil SCF dengan energi potensial hasil *fitting*. Pada gambar tersebut terlihat hubungan antara E_{SCF} dan E_{FIT} membentuk garis lurus dengan slope = 0,9989 dengan korelasi = 0,9969. Dari grafik tersebut terlihat jelas bahwa hasil *fitting* mempunyai kualitas yang baik dan dapat digunakan untuk perhitungan selanjutnya, yaitu sebagai masukan dalam simulasi Monte Carlo.

KESIMPULAN

Metode medan keajegan diri orbital molekul pada tingkat *Unrestricted* Hartree-Fock (MO-SCF-UHF) telah digunakan dalam perhitungan interaksi antara ion Ni^{2+} dan H_2O . Himpunan basis yang digunakan untuk penyusunan potensial pasangan $Ni^{2+}-O$ dan $Ni^{2+}-H$ adalah LANL2 *Double- ζ* ECP dari Hay dan Wadt untuk Ni^{2+} dan DZP dari Dunning untuk H_2O .

Pembentukan fungsi potensial intermolekul sistem $Ni^{2+}-H_2O$ telah dilakukan dengan pengumpulan titik-titik energi sebanyak lebih dari 3000 energi dan melakukan *fitting* dengan standar deviasi sebesar 3,25 kkal/mol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih disampaikan kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional Indonesia yang telah memberikan beasiswa pendidikan pascasarjana URGE kepada penulis dan University of Innsbruck yang telah memberikan beasiswa penelitian kepada penulis.

DAFTAR PUSTAKA

- Ohtaki, H. dan Radnai, T., 1993, *Chem. Rev.*, 93, 1157.
- Rey, R. dan Hynes, J.T., 1996., *J. Phys. Chem*, 100, 5611.
- Tongraar, A., Liedl, K.R., Rode, B.M., 1998, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10340.
- Kheawsrikul, S., Hannongbua, S.U., Kokpol, S.U., Rode, B.M., 1989, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85(6), 643.
- Watanabe, H. dan Iwata, S., 1997, *J. Phys. Chem. A*, 101, 487.
- Markham, G.D., Glusker, J.P., Bock, C.L., Trachtam, M., Bock, C.W., 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 3488.
- Pranowo, H.D. dan Rode, B.M., 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 4298
- Boys, S. dan Bernardi, F., 1970, *Mol. Phys.*, 19, 553.
- Marini, G.W., Liedl, K.R., Rode, B.M., 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 11387.
- Gilson, H.S.R. dan Krauss, M., 1998, *J. Phys. Chem. A*, 102, 6525.
- Pranowo, H.D., Setiaji, A.H.B., Rode, B.M., 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 11115.
- Kerdcharoen, T., Liedl, K.R., Rode, B.M., 1996, *Chem. Phys.*, 211, 313.
- Kerdcharoen, T., 1998, *Ph.D Thesis*, University of Innsbruck, Austria.
- Tongraar, A., Hannongbua, S., Rode, B.M., 1997, *Chem. Phys.*, 219, 279.
- Hannongbua, S., Kerdcharoen, T., Rode, B.M., 1992, *J. Chem. Phys.*, 96, 6945
- [16] Kuchitsu, K. dan Morino, Y., 1965, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 814
- [17] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, Gill, P.M.W., Johnson, B.G., Robb, M.A., Cheesman, J.R., Keith, T.A., Petersson, G.A., Montgomery, J.A., Raghavachari, K., Al-Laham, M.A., Zakrzewski, V.G., Ortiz, J.V., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Nayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C.Y., Ayala, P.L., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Replogle, E.S., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.L., Binkley, J.S., Defrees, D.J., Baker, J., Stewart, J.J.P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., Pople, J.A., 1995, *GAUSSIAN94*, Gaussian Inc., Pittsburgh.
- Kurdi, L., Kochanski, E., Diercksen, G.H.F., 1985, *Chem. Phys*, 92, 287.
- Hay, P.J. dan Wadt, W.R., 1985, *J. Chem. Phys.*, 82, 270.
- Dunning Jr., T.H., 1970, *J. Chem. Phys.*, 53, 2823.
- Jansco, G., Heinzinger, K., Bopp, P., 1985, *Z-Naturforsch*, 34a, 1235.