

STRUKTUR DAN DINAMIKA HIDRASI ION Zn^{2+} BERDASARKAN SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL KLASIK

STRUCTURAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF Zn^{2+} ION IN WATER BASED ON CLASSICAL MOLECULE DYNAMICS SIMULATIONS

Oleh: Rogo Muafianto dan Crys Fajar Partana, Kimia FMIPA UNY
e-mail: muafiantorogo@yahoo.co.id dan fajar_partana@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mempelajari struktur dan dinamika hidrasi ion Zn^{2+} berdasarkan simulasi dinamika molekul klasik. Subjek penelitian ini adalah hidrasi ion Zn^{2+} . Objek penelitian ini adalah sifat struktur dan dinamika ion Zn^{2+} dalam air. Langkah yang dilakukan dalam penelitian ini yaitu penentuan himpunan basis, penentuan potensial 2-badan, dan analisis *file trajectory* yang kemudian diolah lagi dan menghasilkan grafik RDF, ADF, CNL dan pertukaran ligan air antar kulit. Berdasarkan analisis yang dilakukan diketahui bahwa struktur dari sistem hidrasi ion Zn^{2+} simulasi DM Klasik jumlah ligannya 8. Sifat dinamika dari hidrasi ion Zn^{2+} dengan H_2O diperlihatkan adanya perpindahan ligan antara kulit kedua dan kulit pertama yang diperoleh melalui simulasi DM Klasik.

Kata kunci : Simulasi dinamika molekul, potensial 2-badan, hidrasi, Zn^{2+} .

Abstract

The purpose of this research was to study hydration structure and dynamic of hydration of Zn^{2+} ions in water based on classical molecule dynamics simulation. The subject of this research is hydration of Zn^{2+} ions. The object of this research is the characteristic of the structure and dynamics of Zn^{2+} ions in water. The steps taken in this research are the determination of the basis set, determine the potential of 2-body, and analysis the trajectory files which are then processed again and produces RDF, ADF, CNL and inter-skin of water ligand graphs. Based on the analysis, it is known that the structure of the Zn^{2+} ion hydration system simulated Classical MD the number of ligands is 8. The dynamics characteristic of Zn^{2+} ion with H_2O shown the presence of ligand movement between the second skin and the first skin obtained through a Classical MD simulation.

Keyword : molecular dynamic, simulation, 2-body potential, hydration, Zn^{2+} .

PENDAHULUAN

Logam memegang peranan penting dalam proses metabolisme dalam tubuh makhluk hidup. Penelitian-penelitian yang dilakukan oleh para peneliti terdahulu, menjelaskan bahwa suatu logam yang ada di dalam tubuh manusia memiliki suatu fungsi tertentu, baik itu yang bisa menguntungkan misalnya dalam proses metabolisme ataupun yang merugikan bagi tubuh [1], sebagai antibodi dan lainnya. Suatu unsur yang termasuk golongan logam berat seperti kadmium (Cd), arsen (As), merkuri (Hg), nikel (Ni), timbal (Pb) dan seng (Zn) terdapat dalam lingkungan baik di udara, air maupun makanan [2] dan bisa masuk kedalam tubuh manusia maupun hewan. Dalam tubuh makhluk hidup ion logam berat

jumlahnya sangat sedikit atau disebut "trace". Beberapa mineral trace ada yang berupa esensial dan non-esensial. Mineral esensial digunakan untuk aktivitas kerja sistem enzim, misalnya: seng (Zn), tembaga (Cu), besi (Fe), kobalt (Co), dan mangan (Mn) [3]. Penelitian tentang solvasi ion menjadi sangat diperlukan mengingat banyaknya proses kimiawi di alam. Peristiwa solvasi terjadi karena adanya interaksi elektrostatik, terjadinya ikatan hidrogen atau interaksi van der Waals antara molekul solut dan molekul solven. Pada lapisan yang pertama memiliki daya hidrasi yang cukup kuat. Zat terlarut yang berada dalam lapisan pertama merupakan ligan yang terhidrasi dengan ion pusat (kation). Ligan yang berada dalam lapisan pertama dapat

berpindah ke lapisan kedua dan sebaliknya membentuk kompleks. Pertukaran ligan dapat mempengaruhi aktivitas.

Secara garis besar, struktur dan dinamika hidrasi dapat ditentukan melalui eksperimen dan simulasi menggunakan komputer. Dengan menggunakan bantuan komputer dan program perangkat lunak yang semakin maju seperti saat ini dapat menjadi dasar dilakukannya penelitian yang mengkaji lebih dalam mengenai solvasi [4].

Untuk simulasi melalui eksperimen dapat dilakukan dengan memakai peralatan seperti: difraksi sinar-X, difraksi sinar neutron, spektroskopi dan NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*). Sedangkan yang menggunakan simulasi dapat dilakukan dengan dua cara yaitu simulasi *Monte Carlo* (MC) dan *Molecular Dynamics* (MD) [5]. Metode MC memberikan gambaran tentang struktur dan energi dalam kesetimbangan, namun tidak dapat memberikan gambaran dinamika atau sifat yang bergantung pada waktu. Metode Dinamika Molekul dapat menggambarkan sifat dinamika suatu ion. Simulasi DM telah dikembangkan seiring meningkatnya akurasi dan optimalisasi kebutuhan perhitungan di komputer, yaitu simulasi DM klasik, Car Parrinello (CPMD), Mekanika Kuantum/Mekanika Molekular (MK/MM) dan Quantum Mechanical Charge Field (QMCF) [6].

Peran basis set dalam penelitian menggunakan simulasi dinamika molekul termasuk penting agar dapat menentukan dinamika atau struktur suatu molekul. Semakin besar basis set maka akan lebih akurat dalam mendeskripsikan orbital karena elektron lebih leluasa bergerak alias tidak terbatas pada suatu ruang tertentu. Untuk menentukan basis set perlu juga diperhatikan nilai BSSE (*Basis Set Superposition Error*). Semakin rendah nilai BSSE maka semakin tepat pemilihan basis set untuk unsur tersebut. Karena Zn termasuk dalam logam transisi, maka penggunaan himpunan basis ECP memiliki banyak keuntungan karena himpunan basis ini memasukkan perhitungan faktor relativitas dan mereduksi sejumlah integral sehingga membutuhkan waktu perhitungan yang lebih singkat.

METODE PENELITIAN

Subjek pada penelitian ini adalah hidrasi ion Zn^{2+} . Objek pada penelitian ini adalah sifat struktur dan dinamika ion Zn^{2+} dalam air. Peralatan yang digunakan dalam penelitian menggunakan perangkat keras satu set komputer dengan spesifikasi Prosesor Intel Core i3 2,40 GHz, RAM efektif 7,76 GB, VGA NVIDIA 1 GB, Hard Disk dengan partisi sebesar 500 GB. Dan perangkat lunak berupa yang mendukung penelitian seperti Gaussview, Gaussian 98W, Turbomole 5.10, program simulasi DM MM. Penelitian diawali dengan menentukan koordinat Zn^{2+} -H₂O dalam kartesian dengan bantuan aplikasi gauss view dan dimodelkan dalam koordinat tiga dimensi. Tahap selanjutnya adalah pemilihan himpunan basis yang sesuai dengan grafik Lennard-Jones. setelah mendapatkan basis set yang sesuai digunakan sebagai acuan untuk menghitung persamaan fungsional potensial dan 3-badan [7]. Tahap selanjutnya adalah penyusunan potensial pasangan dan potensial 3-badan yang akan menghasilkan persamaan potensial pasangan:

$$\Delta E^{2bd} = E_{MW}^{ab} - E_M^{ab} - E_W^{ab} \quad (1)$$

Dengan MW menunjukkan ion-air, dan M dan W menunjukkan energi dari ion dan air. Dari data tersebut diolah kembali untuk memperoleh suatu bentuk fungsi persamaan matematika yang mewakili energi tersebut dengan algoritma. Algoritma yang digunakan dalam penyusunan fungsi potensial dengan metode kuadrat terkecil dari Lavenberg-Marguart. Bentuk persamaannya sebagai berikut:

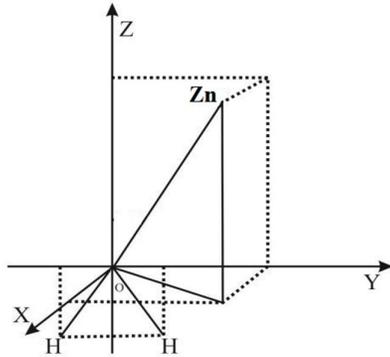
$$\Delta E_{Fit}^{2bd} = \sum_{i=1}^n \frac{q_M q_i}{r_{Mi}} + \frac{A_i}{r_{Mi}^a} + \frac{B_i}{r_{Mi}^b} + \frac{C_i}{r_{Mi}^c} + \frac{D_i}{r_{Mi}^d} \quad (2)$$

a , b , c , d , A_i , B_i , C_i , dan D_i adalah parameter fitting, r_{Mi} jarak atom ke- i dari ion Zn^{2+} dan H₂O, q_i dan q_M adalah muatan atom dari Zn^{2+} dan H₂O. Simulasi solvasi ion Zn^{2+} dengan air diawali dengan menggunakan simulasi MM2bd yang selanjutnya dilakukan simulasi MM3bd. Tahap konfigurasi akhir hasil dari simulasi MM2bd dijadikan sebagai konfigurasi awal dari simulasi MM3bd. Jarak wilayah MM ditentukan dengan melihat hasil RDF dari analisis *trajectory* simulasi mekanika molekul 2bd (MM2bd) maka wilayah hidrasi lapisan pertama dan kedua dapat ditentukan.

HASIL DAN DISKUSI

Penentuan Koordinat Zn²⁺-H₂O

Geometri awal Zn²⁺ dalam H₂O dimodelkan dalam koordinat kartesian tiga dimensi dengan mengatur besaran sudut dan jarak atom dalam sistem. Geometri sudut H-O-H berdasarkan data eksperimen sebesar 104,5° dan panjang ikatan O-H sebesar 0,9601 Å.



Gambar 1. Sistem koordinat kartesian untuk Zn²⁺-H₂O

Dengan bantuan *Gaussview*, jika dituliskan dalam koordinat kartesian, geometri awal Zn²⁺ dalam H₂O terlihat pada tabel di bawah ini:

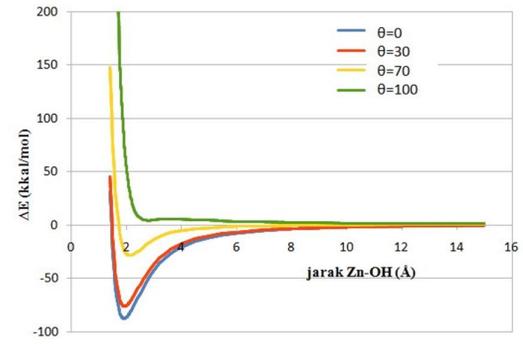
Tabel 1. Koordinat Zn²⁺-H₂O dalam sistem koordinat kartesian

Atom	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
Zn	0,000	0,000	0,478
O	0,000	0,000	0,000
H	-0,7574	0,000	-0,58708
H	0,7574	0,000	-0,58708

Penentuan Himpunan Basis

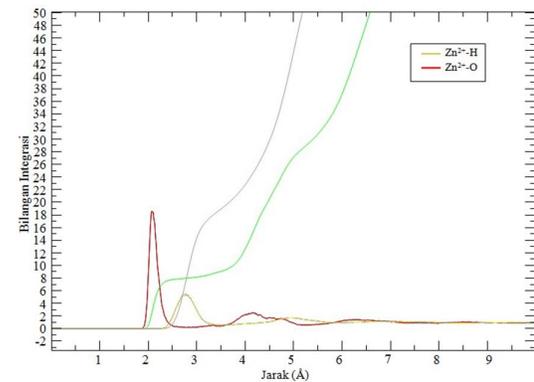
Langkah pertama yang dilakukan adalah mencari jenis himpunan basis atom-atom yang paling cocok untuk digunakan dalam simulasi dinamika molekuler mekanika molekuler (DM MM) sesuai dengan masing-masing sistem hidrasi yang diteliti. Jenis-jenis himpunan basis pendukung dapat diketahui dengan mengambil dari berbagai jurnal hasil penelitian yang telah dilakukan. Berdasarkan uji coba dari beberapa basis set yang dilakukan, didapatkan himpunan basis yang paling sesuai dengan sistem hidrasi yang akan diteliti dan himpunan basis yang sesuai tersebut membentuk kurva potensial *Lennard-Jones*, himpunan basis yang cocok tersebut adalah LANL2DZ ECP untuk atom

Zn²⁺ dan DZP-Dunning untuk atom O dan H [8].



Gambar 2. Potensial simulasi ion Zn²⁺ dalam air dengan himpunan basis LANL2DZ ECP-DZP

Fungsi Distribusi Radial (FDR)



Gambar 3. Grafik RDF hidrasi Zn²⁺ yang diperoleh melalui simulasi MM2bd

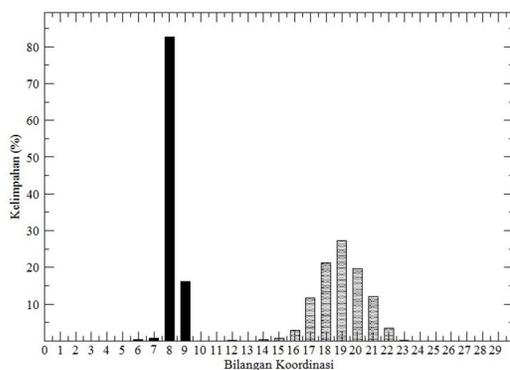
Gambar 3. Merupakan grafik RDF atau *radial distribution function* hasil dari kalkulasi simulasi dinamika molekuler klasik dari sistem hidrasi ion Zn²⁺ dalam air (Zn²⁺-H₂O). Gambar tersebut menunjukkan bahwa kurva mulai naik pada jarak 1,9 Å dan mencapai puncak pada jarak 2,1 Å serta berakhir pada jarak 2,4 Å. Informasi ini menunjukkan bahwa interaksi antara ion Zn²⁺ dengan atom O dari molekul air (H₂O) pada lapisan pertama terjadi pada jarak 2,1 Å. Dalam gambar juga terlihat bilangan integrasi dari atom O adalah 8. Hal ini menunjukkan bahwa pada lapisan kulit pertama terdapat sebanyak 8 atom O yang terikat sebagai ligan oleh ion Zn²⁺. Pada Gambar 3. tersebut juga memberikan informasi bahwa pada jarak 2,8 Å terlihat pusat atom hidrogen (H) dari molekul air (H₂O). Jarak

tersebut terlihat lebih jauh jika dibandingkan dengan jarak atom O dengan ion Zn^{2+} , hal tersebut menunjukkan bahwa puncak pertama dari RDF ion Zn^{2+} -O dan ion Zn^{2+} -H tidak terjadi tumpang tindih. Bilangan integrasi atom H terlihat pada angka 16. Bilangan tersebut menunjukkan bahwa atom H yang berada disekitar ion Zn^{2+} pada kulit pertama berjumlah 16. Pada lapisan kedua puncak grafik terlihat pada jarak 4,15 Å untuk atom O dan 4,95 Å untuk atom H.

Tabel 2. Nilai karakterisasi dari RDF pada ion Zn^{2+} dalam air simulasi dinamika molekuler MM2bd

Simulasi	α - β	r_{M1} (Å)	r_{m1} (Å)	N_1 (Å)	r_{M2} (Å)	r_{m2} (Å)
MM2bd	Zn^{2+} - O	2,1	2,4	8	4,15	5,1
	Zn^{2+} - H	2,8	3,35	16	4,49	5,95

Distribusi Bilangan Koordinasi (DBK)

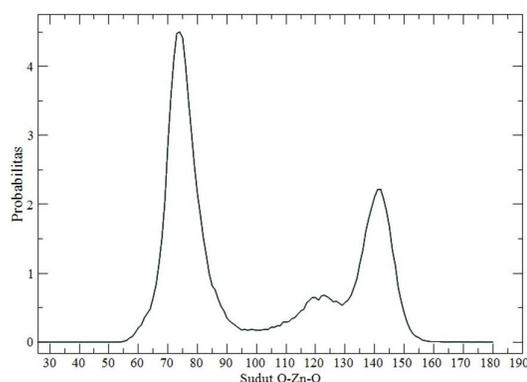


Gambar 4. Distribusi bilangan koordinasi hidrasi ion Zn^{2+} dalam air yang diperoleh melalui simulasi MM2bd

Gambar 4. merupakan grafik CNL dari hasil kalkulasi simulasi mekanika molekuler ion Zn^{2+} dalam air. Grafik tersebut memberikan informasi bahwa jumlah ligan yang mengelilingi atom pusat untuk sistem hidrasi ion Zn^{2+} dalam air berjumlah 8 dengan probabilitas 83%. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa ligannya belum stabil karena hasil dari kalkulasi menunjukkan bahwa

probabilitasnya belum mencapai 100%. Dari grafik menunjukkan pada kulit pertama jumlah air yang diikat tidak hanya pada angka 8, akan tetapi dimulai dari angka 6 sampai 9 yang puncaknya di angka 8. Grafik tersebut menunjukkan bahwa pada kulit pertama masih belum stabil dan bisa dikatakan bersifat dinamik dan fleksibel sama seperti pada kulit kedua. Jumlah ligan pada kulit kedua terlihat bervariasi mulai dari 14 sampai 23 dengan probabilitasnya bervariasi, fakta tersebut menunjukkan bahwa ligan yang berada di kulit kedua sangat dinamik dan bersifat fleksibel.

Fungsi Distribusi Sudut (FDS)



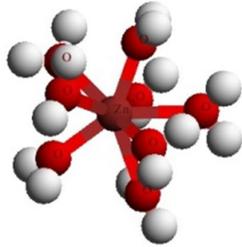
Gambar 5. FDS hidrasi ion Zn^{2+} dalam air dengan sudut O_1 -Zn- O_2 simulasi MM2bd

Gambar 5. merupakan grafik yang diperoleh dari hasil kalkulasi ADF dari simulasi MM2bd hidrasi ion Zn^{2+} dalam air. Pada ADF hasil simulasi yang didapat atau yang terbentuk oleh atom O_1 -Zn- O_2 berkisar antara 55° sampai 180° . Dalam grafik menunjukkan bahwa terdapat dua puncak sudut utama, puncak pertama terjadi pada sudut 74° dan puncak kedua terjadi pada sudut 142° .

Struktur ion Zn^{2+} dalam air dari simulasi MM2bd

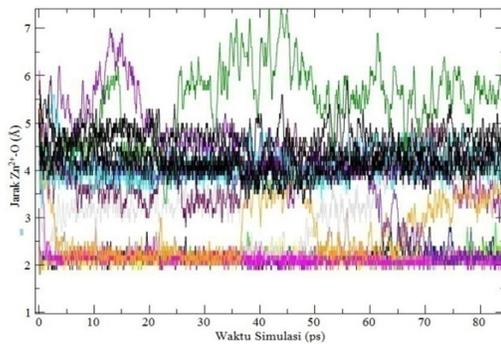
Struktur hidrasi ion Zn^{2+} dalam air dianalisis dengan melihat hasil kalkulasi dari RDF, CNL dan ADF. Struktur dari sistem hidrasi ion Zn^{2+} dengan molekul air bisa didapatkan atau dilihat dari hasil *snapshot* atau Gambar 6. Berdasarkan hasil RDF, CNL dan ADF dan *snapshot* dari geometri *hotspot_coords*, rumus struktur sistem hidrasi ion Zn^{2+} dalam molekul

airnya dari simulasi MM2bd [9]. Berdasarkan Gambar 6 struktur geometri yang terbentuk yaitu bujursangkar antiprismatik.



Gambar 6. Potrait struktur ion Zn^{2+} dalam air yang diperoleh melalui simulasi MM2bd

Dinamika Hidrasi ion Zn^{2+} dalam air simulasi MM2bd dan MM3bd



Gambar 7. Pertukaran ligan ion Zn^{2+} dalam air yang diperoleh melalui simulasi MM2bd

Gambar 7. Merupakan gambar grafik yang menunjukkan terjadinya pertukaran ligan dari ion Zn^{2+} dalam air yang didapatkan dari simulasi MM2bd. Lapisan kulit kedua dinamika ligan air dengan ion dalam grafik ditunjukkan pada jarak 5 Å. Dalam grafik menunjukkan bahwa molekul air (ligan air) selama simulasi mengalami perpindahan dari kulit luar ke kulit terdalam yang mulai terjadi pada waktu awal simulasi dan 2 ps yang kemudian kembali terdeteksi mengalami perpindahan ke kulit pertama pada waktu 4 ps begitu sebaliknya pada waktu yang sama ligan air yang berada pada kulit pertama mengalami perpindahan ke kulit kedua. Adanya perpindahan selama simulasi menunjukkan bahwa dinamika dari ligan air dengan ion Zn^{2+} tidak stabil dikarenakan terjadinya pergerakan

dari kulit kedua menuju kulit kedua [10]. Pada simulasi ini, jarak hidrasi ion Zn^{2+} dengan air (Zn^{2+} -O) berada dalam jarak rata-rata 2,3 Å. [11].

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Struktur hidrasi ion Zn^{2+} yang diperoleh melalui simulasi dinamika molekul klasik:
 - a. Jarak Zn^{2+} -O di kulit pertama yaitu 2,1 Å dan terdapat 8 atom O. Jarak Zn^{2+} -H dikulit pertama yaitu 2,8 Å dan terdapat 16 atom H.
 - b. Jumlah ligan pada kulit pertama adalah 8, dengan probabilitas 83% yang berarti ligan tidak stabil.
 - c. Sudut O- Zn^{2+} -O pada puncak pertama sebesar 75° dan puncak kedua sebesar 142°. Sehingga diperoleh struktur geometrinya yaitu bujursangkar anti prismatik.
2. Dinamika hidrasi ion Zn^{2+} yang diperoleh melalui simulasi dinamika molekul klasik menunjukkan terjadinya perpindahan ligan antara kulit pertama dengan kulit kedua yang berarti ligan tidak stabil.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Siu, C.K. (2002). *Ab initio* Studies on $Al^+(H_2O)_n$, $HAIOH^+(H_2O)_{n-1}$ and the Size-Dependent H_2 Elimination Reaction.
- [2] Cotruvo, J. Dr., et al. (2011). *Cadmium in Drinking-water*. World Health Organization/SDE/WSH/03/04/80/Rev/1
- [3] Darmono. (2004). *Toksiokologi Logam Berat*. Artikel. Yogyakarta. Suara Merdeka.
- [4] Pranowo, H.D., dan Rode, B.M.(2001). Preferensial Cu^{2+} Solvation in Aqueous Ammonia Solution of Various Concentration. *J. Chem. Phys. A*. 263, 1-6.
- [5] Pranowo, Harno Dwi. (2011). *Pengantar Kimia Komputasi*. Penerbit Lubuk Agung: Bandung.
- [6] Rode, B.M. and T.S. Hofer. (2006). How to Access Structure and Dynamics of Solution: the Capabilities of Computational Methods. *Pure Appl. Chem*. Vol. 78. No. 3, pp. 525.

- [7] Remsungmen, T.; Rode, B.M. (2004). *Chem. Phys. Lett.* 385, 491.
- [8] Loeffler, H.H., Inada, Y., Fuhonashi, S. (2006). *J. Phys. Chem. B.* 110, 5690.
- [9] Pranowo, H.D., Rode, B.M. (1999). *J. Chem. Phys.* 103, 11115.
- [10] Bounds, D.E. *Mol. Phys.* (1985). 54, 1335
- [11] Dunning, Y.H. (1970). *J. Chem. Phys.*, 53, 2823.

Artikel ini telah disetujui pembimbing untuk diterbitkan pada tanggal

.....

Artikel ini telah direview oleh penguji pada tanggal

.....

Dr. CrysFajarPartana, M.Si
NIP. 19631230 198901 1 001

Dr. Suwardi, M.Si.
NIP. 19670722 199512 1 001