

STRUKTUR DAN DINAMIKA HIDRASI ION Zn^{2+} DAN Cd^{2+} BERDASARKAN SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL MEKANIKA MOLEKUL (DM MM)

STRUCTURE AND DYNAMICS OF Zn^{2+} AND Cd^{2+} IONS BASED ON MOLECULAR DYNAMICS MOLECULAR MECHANICS SIMULATIONS

Crys Fajar Partana^{1,*}, Suwardi¹, Agus Salim¹

¹Program Studi Kimia, Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta, Indonesia

*email korespondensi: fajar_partana@uny.ac.id

Abstrak

Tubuh manusia sebagian besar (lebih dari 80%) terdiri atas zat cair, sehingga proses metabolisme dalam tubuh manusia melibatkan interaksi antara zat pelarut (*solvent*) dan zat terlarut (*solute*) baik dalam bentuk ion maupun senyawanya. Interaksi antara zat pelarut dengan zat terlarut dikenal dengan istilah solvasi, sedangkan interaksi zat terlarut dengan air dikenal dengan nama hidrasi. Solvasi Zn dan Cd diamati dengan melakukan simulasi dinamika molekul mekanika molekul (DM MM). Himpunan basis yang digunakan adalah lanl2dz untuk atom Zn dan Cd, sedangkan untuk molekul air digunakan yang himpunan basis DZP Dunning. Simulasi dilakukan berdasarkan potensial pasangan dan potensial badan tiga. Masing masing simulasi Zn dan Cd dilakukan dengan cara mencampurkan 1 atom Cd dan Zn dengan 499 molekul H₂O. Hasil simulasi berupa data trajectory diolah lebih lanjut untuk mengetahui struktur dan dinamika hidrasinya. Hasil analisis RDF menunjukkan bahwa jarak atom Zn dan atom O (air) rata-rata adalah 2,18 Å, sedangkan jarak rata-rata atom Cd dengan O sebesar 2,27 Å. Berdasarkan analisis CNDF distribusi bilangan koordinasi ditemukan bahwa bilangan koordinasi solvasi Cd dan Zn dalam air sama yaitu 6, membentuk struktur molekul oktahedral. Waktu tinggal ligan (air) di sekitar ion berdasarkan analisis dinamika molekul memperlihatkan bahwa solvasi Zn dengan air lebih labil dibanding dengan solvasi ion Cd²⁺.

Kata kunci: solvasi, potensial badan tiga, hidrasi, simulasi DM MM

Abstract

The human body mostly (more than 80%) consists of liquids, so the process of metabolism in the human body involves the interaction between solvents and solutes both in the form of ions and their compounds. The interaction between solvent and solute is known as solvation. While the interaction of solutes with water known as hydration. Zn and Cd solvations was observed using the molecular dynamics of molecular mechanics (MD MM) simulation. The LanL2DZ was used as Zn and Cd basic set, while for water molecules used DZP Dunning dynamic base association. The simulation was performed by pair potential and three body potential. Each Zn and Cd simulation is done by mixing 1 Cd and Zn atoms mixed with 499 H₂O molecules. The simulation result in the form of trajectory data is further processed to know the structure and dynamics. The result of RDF analysis shows that the distance of Zn atom and the average O (water) atom is 2.18 Å, while the average distance of Cd atom was 2.27 Å. Based on CNDF analysis it is known that the coordination number of Cd and Zn solvation in water is 6, forming the octahedral molecular structure. The residence time of ligand (water) in Zn based on the molecular dynamics analysis shows that the solvation of Zn with water is more unstable than the solvation of Cd²⁺ ions.

Keywords: solvation, three body potential, hydration, MD MM simulation

Pendahuluan

Perkembangan ilmu kimia tidak lagi hanya bergantung pada eksperimen dalam dua dekade belakangan ini, prediksi teoritis sifat-sifat kimia bisa menyaingi keakuratan data-data yang diperoleh dari eksperimen [1]. Penggunaan komputer sebagai alat bantu kerja telah dikembangkan menjadi suatu aspek kajian yang disebut dengan kimia komputasi. Perkembangan kimia komputasi yang sangat pesat telah mengubah deskripsi suatu sistem kimia dengan masuknya

unsur baru antara eksperimen dengan teori yaitu eksperimen komputer. Dalam eksperimen, pengukuran sistem dinyatakan dalam bentuk numerik, sedangkan dalam teori menggunakan persamaan matematik untuk menyusun model suatu sistem umumnya. Jadi kimia komputasi merupakan jembatan yang menghubungkan hasil-hasil eksperimen di laboratorium dengan landasan teori.

Penelitian-penelitian yang dilakukan oleh para peneliti terdahulu, menjelaskan bahwa suatu logam yang ada di dalam tubuh manusia memiliki suatu fungsi, baik itu yang bisa menguntungkan misalnya

dalam proses metabolisme ataupun yang merugikan bagi tubuh [2], 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) (Bogdan et al., 2011) terdapat dalam lingkungan baik di udara, air maupun makanan (Cotruvo et al., 2011) dan bisa masuk ke dalam 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].

Seng merupakan zat mineral esensial yang sangat penting bagi tubuh. Terdapat sekitar dua milyar orang di negara-negara berkembang yang kekurangan asupan seng. Defisiensi ini juga dapat menyebabkan banyak penyakit. Pada anak-anak, defisiensi ini menyebabkan gangguan pertumbuhan, mempengaruhi pematangan seksual, mudah terkena infeksi, diare, dan setiap tahunnya menyebabkan kematian sekitar 800.000 anak-anak di seluruh dunia. Konsumsi seng yang berlebihan dapat menyebabkan ataksia, lemah lesu, dan defisiensi tembaga.

Logam transisi lain yang termasuk dalam golongan IIB adalah kadmium (Cd) dan air Raksa (Hg) yang bersifat *toxic* (beracun). Kadmium dan air raksa berada di alam ada dua cara yaitu secara alami dan antropogenik. Ion logam kadmium ditemukan pertama kali oleh ilmuwan Jerman pada tahun 1817 yang bernama Fridric Strohmeyer. Kadmium dan juga air raksa jika masuk ke dalam tubuh manusia dapat berbahaya dan memiliki risiko tinggi terhadap pembuluh darah dan dapat terakumulasi dalam hati dan ginjal. Kadmium dapat larut dalam asam mineral tapi tidak dapat larut dalam air dan kadmium ini tergolong sebagai *three heavy metals* diantaranya yaitu kadmium itu sendiri, timbal dan merkuri.

Dalam tubuh manusia sebagian besar (lebih dari 80%) terdiri dari zat cair, sehingga proses metabolisme dalam tubuh manusia melibatkan solvasi antara zat pelarut dan zat terlarut. Solvasi yang melibatkan pelarut air disebut hidrasi. Karena proses metabolisme dalam tubuh manusia yang sebagian besar adalah air maka senantiasa melibatkan berbagai pelarut baik air maupun non-air. Peristiwa solvasi melibatkan beberapa lapisan larutan yang disebut dengan sel pelarutan. Lapisan paling dekat dengan kation logam merupakan lapisan (sel) pertama, lapisan selanjutnya disebut dengan lapisan kedua, dan seterusnya hingga

sampai fasa luar. Fasa luar merupakan lapisan yang tidak dipengaruhi oleh kekuatan muatan kation. Dalam fasa ini hanya terjadi solvasi antar pelarut saja [4].

Zat terlarut yang berada dalam lapisan pertama memiliki daya hidrasi yang cukup kuat. Zat terlarut ini 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. Dengan menggunakan bantuan komputer dan program perangkat lunak yang semakin maju seperti saat ini dapat menjadi dasar dilakukannya penelitian yang mengkaji lebih dalam mengenai hidrasi ataupun solvasi [5]. Secara garis besar struktur dan dinamika hidrasi dapat ditentukan melalui eksperimen dan simulasi komputer. Untuk simulasi melalui eksperimen dapat dilakukan dengan memakai peralatan seperti: difraksi sinar-X, difraksi sinar neutron, spektroskopi, NMR. Sedangkan yang menggunakan simulasi dapat dilakukan dengan dua cara yaitu simulasi *Monte Carlo* (MC) dan *Molecular Dynamics* (MD) [5].

Metode Penelitian

Penelitian ini menggunakan Satu set komputer lengkap dengan spesifikasinya sebagai berikut : Prosesor Intel Core i3 2,4 GHz, RAM efektif 3,76 GB, VGA NVIDIA 1 GB, Hard Disk dengan partisi sebesar 500 GB. Perangkat lunak yang digunakan: Gauss View yang digunakan untuk menentukan geometri koordinat posisi awal $Zn^{2+}-H_2O$ dan $Cd^{2+}-H_2O$, Gaussian 2003, yang digunakan untuk awal mendapatkan himpunan basis terbaik, Turbomole versi 5.10, yang digunakan sebagai perangkat untuk pengumpulan data titik-titik energi pada berbagai sudut, Paket program simulasi DM MK/MM versi 1.6.

Penentuan koordinat Zn^{2+} dan Cd^{2+} dalam koordinat kartesian

Geometri awal Zn^{2+} dan Cd^{2+} dalam H_2O dimodelkan dalam koordinat kartesian tiga dimensi dengan mengatur besar sudut dan jarak antar atom dalam sistem. Dengan bantuan *Gauss View*, dapat dihasilkan bentuk struktur berupa sistem koordinat $Zn^{2+}-H_2O$ dan $Cd^{2+}-H_2O$.

Pemilihan himpunan basis terbaik

Berdasarkan beberapa himpunan basis yang disarankan untuk diuji coba pasangan himpunan basis yang tidak menimbulkan perubahan muatan yang signifikan terhadap ion Zn^{2+} dan Cd^{2+} , serta memiliki profil kurva energi ikatan terhadap jarak

Zn^{2+} -O dan Cd^{2+} -O sesuai dengan profil kurva potensial Lennard-Jones. Selain yang digunakan juga harus memiliki nilai kesalahan supesposisi himpunan basis (*basis set supesposition error*, BSSE) yang realtif kecil. Selanjutnya pasangan himpunan basis yang terbaik digunakan sebagai acuan untuk menghitung persamaan pasangan fungsional potensial pasangan dan 2-badan. Begitu pula cara pemilihan himpunan basis ion Cd^{2+} .

Simulasi DM MM

Simulasi MK/MM dilakukan setelah simulasi MM. Tahap konfigurasi akhir hasil dari simulasi MM dijadikan sebagai konfigurasi awal dari simulasi MK/MM. Simulasi MK/MM dilakukan minimal 20ps. Jarak wilayah MK ditentukan dengan melihat hasil RDF dari analisis *trajectory* simulasi MM. Dengan melihat grafik RDF hasil analisis *trajectory* simulasi mekanika molekuler (MM) tersebut, maka wilayah solvasi/hidrasi lapisan pertama dan lapisan kedua dapat ditentukan. Pada simulasi DM MK/MM diperlukan fungsi pelembut yang berguna untuk memungkinkan ligan air bebas bergerak dari wilayah MM menuju MK dan begitu pula sebaliknya. Fungsi pelembut digunakan untuk wilayah transisi MK dan MM sepanjang 0,2 Å. Gaya sistemnya dilambangkan dengan F_{sistem} dengan persamaan sebagaimana terlihat dalam persamaan $F_{sistem} = F_{MM} + S(F_{MK} - F_{MM/MK})$. F_{MM} adalah gaya pada wilayah MM, $F_{MK/MM}$ adalah gaya MM di wilayah MK, dan S adalah fungsi pelembut. Penggunaan fungsi pelembut ini memungkinkan ligan air untuk secara bebas pindah dari wilayah MK ke MM atau sebaliknya.

Hasil dan Pembahasan

Penentuan Himpunan Basis Terbaik

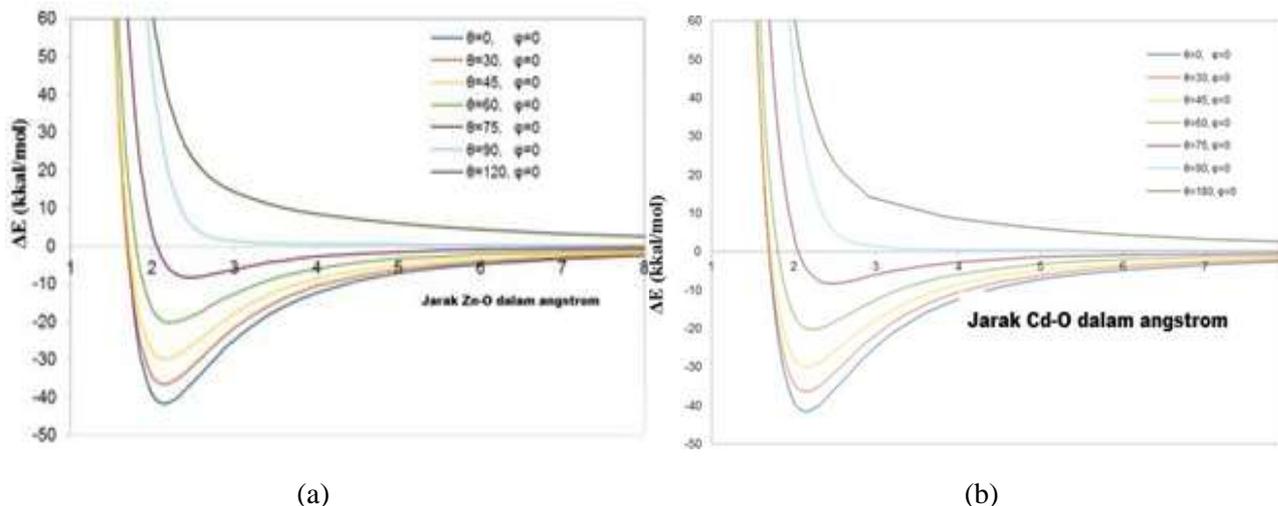
Publikasi dari beberapa penelitian terdahulu, menunjukkan bahwa himpunan basis pendukung khusus untuk sistem solvasi dari ion Zn^{2+} dan ion Cd^{2+} dalam air (H_2O) belum tersedia. Beberapa penelitian terdahulu yang melakukan penelitian yang berhubungan dengan atom Zink dan Kadmium menggunakan himpunan basis yang

berbeda-beda. Adapun himpunan basis pendukung yang telah biasa digunakan untuk penelitian dalam simulasi untuk atom Zink dan kadmium antara lain: LANL2DZ ECP, DZVP, DZVPP. Berdasarkan himpunan basis yang telah digunakan oleh peneliti terdahulu, maka pada penelitian ini diawali dengan melakukan serangkaian uji coba untuk mencari himpunan basis yang paling cocok untuk sistem solvasi yang diteliti. Selain berdasarkan himpunan basis yang telah digunakan oleh peneliti terdahulu, dalam rangka mencari himpunan basis yang sesuai, juga dilakukan pengujian terhadap himpunan basis yang mempunyai ECP (*Electron core potential*) yang umum digunakan untuk unsur transisi. Adapun himpunan basis untuk atom H, O, dan N yang digunakan dalam penelitian ini adalah himpunan basis DZP-Dunning yang telah teruji keandalannya [2].

Berdasarkan ujicoba dari beberapa himpunan basis (LANL2DZ ECP, CRENLJC ECP, SBKJC ECP, DZVP, DAN DZVP2), ditemukanlah himpunan basis yang paling sesuai dengan keempat sistem solvasi yang akan diteliti dan himpunan basis yang sesuai tersebut membentuk kurva potensial Lennard-Jones, himpunan basis yang cocok tersebut adalah LANL2DZ ECP untuk atom Zn dan Cd dan DZP- Dunning untuk atom O, H dan N. Adapun gambar kurva potensial dengan variasi jarak dan sudut terlihat dalam Gambar 1. Setelah diperoleh himpunan basis yang cocok, maka himpunan basis yang telah sesuai dengan sistem solvasi tersebut digunakan dalam simulasi untuk sistem yang dipelajari, yaitu: solvasi ion Zn^{2+} dan ion Cd^{2+} dalam air.

Penentuan Potensial Pasangan dan Potensial Badan Tiga

Penentuan persamaan potensial pasangan sistem $Zn^{2+}-H_2O$ dan $Cd^{2+}-H_2O$ dilakukan dengan menempatkan molekul air (H_2O) di pusat koordinat kartesian, (0,0,0), sedangkan ion Zn^{2+} atau Cd^{2+} ditempatkan di sekitar koordinat air (H_2O) dengan jarak yang divariasi mulai dari 1,4–15 Å, dengan variasi sudut θ ($0 \leq \theta \leq 180^\circ$) dan ϕ ($0 \leq \phi \leq 90^\circ$).



Gambar 1. Kurva potensial pasangan untuk sistem dalam H₂O (a) Zn-O dan (b) Cd-O

Data titik-titik energi potensial selanjutnya difit untuk mendapatkan persamaan potensial pasangan terbaik sistem Zn-H₂O (persamaan 1). *a*, *b*, *c*, *d*, *A_i*, *B_i*, *C_i*, dan *D_i* merupakan parameter fitting, *r_{Mi}*, adalah jarak atom ke-*i* dari ion Zn²⁺ dan H₂O, *q_i* adalah muatan atom ke-*i* dari molekul H₂O, dan *q_M* adalah muatan total ion Zn²⁺. Langkah serupa dilakukan untuk menghitung persamaan potensial sistem solvasi Cd²⁺-H₂O. Hasil analisis titik-titik energi pada berbagai variasi jarak dan variasi sudut *θ* dan *φ* dari sistem Zn²⁺-H₂O dan Cd²⁺-H₂O disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter optimum persamaan potensial pasangan

Pasangan	A kkal/mol Å ⁻⁵	B kkal/mol Å ⁻⁷	C kkal/mol Å ⁻⁹	D kkal/mol Å ⁻¹²
Zn ²⁺ -O	-9519.05	19094.37	-34732.5	2684.47
Zn ²⁺ -H	-1156.34	6116.94	-50493.3	0951.42
Cd ²⁺ -O	-5037.21	108456.0	-144047.	6229.16
Cd ²⁺ -H	-1650.12	53426.47	-86093.1	1897.80

A, B, C dan D adalah parameter persamaan potensial pasangan (kkal/mol Å)

Penyusunan potensial 3-badan diperlukan dalam rangka meminimalkan pengaruh interaksi badan banyak antar molekul air dan atau molekul amoniak. Pengumpulan titik-titik energi dalam menentukan persamaan potensial 3- badan untuk solvasi ion skandium dalam air menggunakan bantuan program turbomol (*scan3bd*), sedangkan untuk memperoleh titik-titik energi sistem solvasi ion skandium dalam amoniak. Adapun parameter persamaan potensial 3-badan solvasi Zn²⁺ dan Cd²⁺dalam air disajikan pada Tabel 2. Bentuk persamaan potensial 3-badan untuk solvasi dalam air maupun amoniak adalah sebagai berikut:

dengan:

- V_{3bd} : fungsi persamaan potensial 3-badan
- CL : batas *cut-off* yang lazimnya ditetapkan 6,0 Å, pada jarak di atas 6,0 Å interaksi sudah diluar perhitungan potensial 3-badan
- r₁ : jarak Sc dengan O₁ (Å) atau jarak Sc dengan N₁ (Å)
- r₂ : jarak Sc dengan O₂ (Å) atau jarak Sc dengan N₂ (Å)
- r₃ : Jarak O₁ dengan O₂ (Å) atau jarak N₁ dengan N₂ (Å)
- a₁,a₂,a₃: parameter persamaan potensial 3- badan

Tabel 2. Parameter optimum persamaan potensial 3-badan

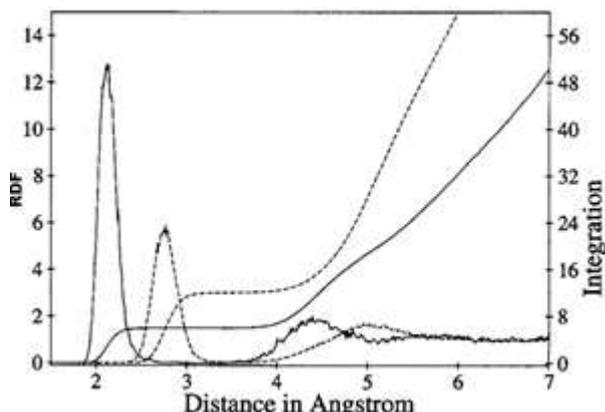
Sistem 3-badan	a ₁	a ₂	a ₃
H ₂ O-Zn ²⁺ -H ₂ O	0,64	-0.23	00.48
H ₂ O-Cd ²⁺ -H ₂ O	0.48	0.13	0.59

Struktur Hidrasi ion Zn²⁺

RDF atau fungsi distribusi jarak dalam sistem solvasi ini menyatakan fungsi distribusi jarak molekul air (H₂O) terhadap ion Zn²⁺. Jarak ion pusat dengan atom oksigen dari molekul air dilambangkan dengan Zn²⁺-O, sedangkan jarak ion pusat dengan atom hidrogen dari molekul air dilambangkan dengan Zn²⁺-H. Bilangan integrasi

$$V_{3bd} = a_1 e^{-a_2(r_1+r_2)} e^{-a_3(r_3)} (CL - r_1)^2 CL - r_2)^2$$

masing-masing atom juga digambarkan dalam grafik RDF. Fungsi distribusi jarak (RDF) untuk sistem solvasi ion Zn²⁺ dalam air pada simulasi dinamika molekuler/mekanika molekuler disajikan dalam Gambar 2 dan ringkasan hasil analisis RDF dari solvasi sistem ion Zn²⁺ dalam air disajikan pada Tabel 3.



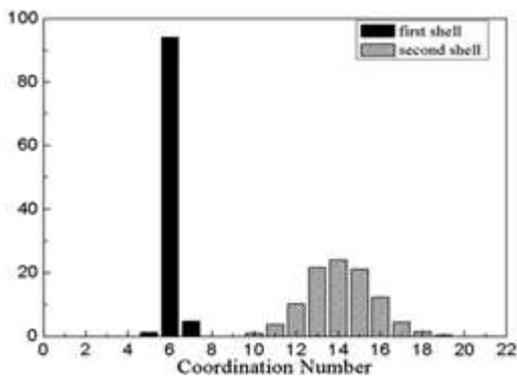
Gambar 2. RDF ion Zn²⁺ MM3bd dalam air

Tabel 3. Nilai karakterisasi dari RDF untuk ion Zn²⁺ dalam air simulasi MM3bd dan MM3bd

Simulasi	α - β	r_{M1}	r_{m1}	N_1	r_{M2}	r_{m2}	N_2
MM3bd	Zn ²⁺ -O	2,24	3,33	5,8	4,73	5,60	21,0
	Zn ²⁺ -H	3,01	3,76	11,5	5,22	6,35	60,2
MK/MM	Zn ²⁺ - O	2,18	2,70	6,0	4,50	5,06	14,7
	Zn ²⁺ - H	2,82	3,52	12,0	5,10	5,96	50,6

Keterangan:

- α - β : atom pusat-atom ligan
- r_{M1}/ r_{M2} : puncak maks lapisan kulit pertama/kedua (Å)
- r_{m1}/ r_{m2} : puncak min lapisan kulit pertama/kedua (Å)
- N_1/ N_2 : jumlah ligan lapisan kulit pertama/kedua



Gambar 4. CND solvasi ion Zn²⁺ MM3bd dalam air

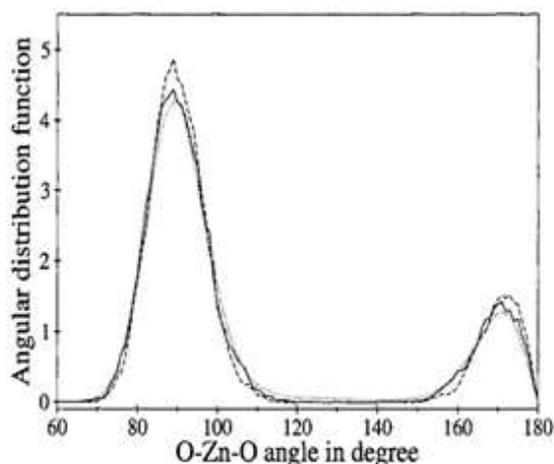
Coordination Number Distribution (CND)

CND atau distribusi bilangan koordinasi, menggambarkan distribusi bilangan koordinasi yang dimiliki ion pusat dengan ligan yang berkaitan. Jumlah bilangan koordinasi atau ligan selama simulasi solvasi ion Zn²⁺ dalam air dengan metode mekanika molekuler 2 bd dan 3 bd disajikan dalam Gambar 4, yang mengindikasikan bahwa untuk sistem solvasi ion Zn²⁺ dalam air jumlah ligan yang mengelilingi atom pusat bervariasi mulai dari 5, 6, dan 7 namun kelimpahan terbesar pada angka 6. Oleh karena memiliki nilai

probabilitasnya kurang dari 100%, maka dapat dikatakan bahwa ion kompleks Zn(H₂O)₆²⁺ yang terbentuk merupakan molekul ion yang kurang stabil. Jumlah ligan kulit kedua terlihat bervariasi mulai dari 10 sampai 18 dengan probabilitas yang bervariasi pula. Fakta ini menunjukkan bahwa ligan yang berada di kulit kedua sangat dinamik dan bersifat fleksibel.

Angular Distribution Function (ADF)

ADF atau fungsi distribusi sudut merupakan fungsi yang menggambarkan distribusi sudut selama simulasi dinamika molekular berlangsung. ADF memberikan informasi tentang distribusi sudut ikatan yang terbentuk antara ligan 1 (atom O₁) - ion pusat (Zn) - ligan 2 (atom O₂). ADF dalam sistem solvasi ion Zn²⁺ singlet (¹D) dalam air dari simulasi MM2bd dan MM3bd Gambar 5.



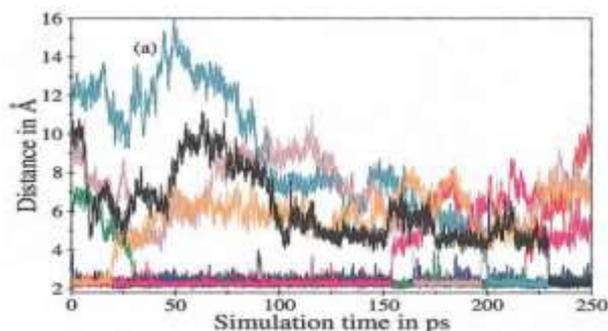
Gambar 5. ADF solvasi ion Zn²⁺ dalam air

Gambar 5 memperlihatkan bahwa sudut yang O₁-Zn²⁺-O₂ berkisar antara 60° sampai 120°, dengan pusat sudut pada 90°. Grafik tersebut memperlihatkan adanya satu puncak sudut yang tertinggi, yaitu pada sudut 90°. Sedangkan sudut yang satu berkisar dari 140° sampai 180° dengan puncak sudut 170°.

Pertukaran Ligan Ion Zn²⁺ dalam Air

Grafik pertukaran ligan solvasi ion ion Zn²⁺ dalam air, memperlihatkan dinamika solvasi antara ion Zn²⁺ dengan molekul air selama proses simulasi berlangsung. Selain informasi jarak solvasi ion Zn²⁺ dengan molekul air, juga terlihat jumlah ligan air yang bersolvasi baik pada lapisan kulit pertama maupun lapisan kulit kedua. Grafik pertukaran ligan ini juga dapat memperlihatkan ada tidaknya perpindahan ligan air dari kulit pertama menuju kulit kedua dan sebaliknya dari kulit yang lebih

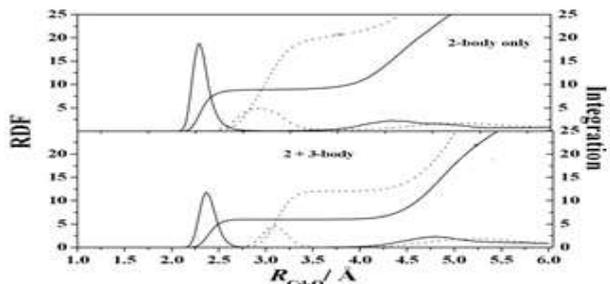
luar menuju kulit yang lebih dalam. Ada tidaknya pertukaran ligan selama simulasi berlangsung disajikan dalam Gambar 6, yang menunjukkan bahwa molekul air selama simulasi mengalami perpindahan keluar dari lapisan kulit pertama menuju kulit kedua, begitu pula sebaliknya, hal ini menunjukkan bahwa struktur solvasi molekul ion Zn^{2+} dalam air kurang stabil, dalam hal ini ion Zn^{2+} mengikat 6 molekul air sebagai ligan. Pertukaran ligan terlihat pada lapisan kulit kedua hingga fasa ruah, dari grafik tersebut terlihat terjadinya dinamika pergerakan molekul air, baik perpindahan dari lapisan kedua menuju lapisan ketiga dan fasa ruah, maupun sebaliknya dari fasa ruah atau lapisan ketiga menuju lapisan kedua.



Gambar 6. Grafik pertukaran ligan solvasi ion Zn^{2+} dalam air

Struktur Hidrasi Ion Cd^{2+}

RDF atau fungsi distribusi jarak dalam sistem solvasi ini menyatakan fungsi distribusi jarak molekul air (H_2O) terhadap ion Cd^{2+} . Jarak ion pusat dengan atom oksigen dari molekul air dilambangkan dengan $Zn^{2+}-O$, sedangkan jarak ion pusat dengan atom hidrogen dari molekul air dilambangkan dengan $Cd^{2+}-H$. Bilangan integrasi setiap atom juga digambarkan dalam grafik RDF. Fungsi distribusi jarak (RDF) untuk sistem solvasi ion Cd^{2+} dalam air pada simulasi dinamika molekuler disajikan dalam Gambar 7. Ringkasan hasil analisis RDF dari solvasi sistem ion Cd^{2+} dalam air disajikan pada Tabel 4.



Gambar 7. Grafik RDF ion Cd^{2+} 2 bd dan 3bd dalam air

Tabel 4. Nilai karakterisasi dari RDF untuk ion Cd^{2+} dalam air

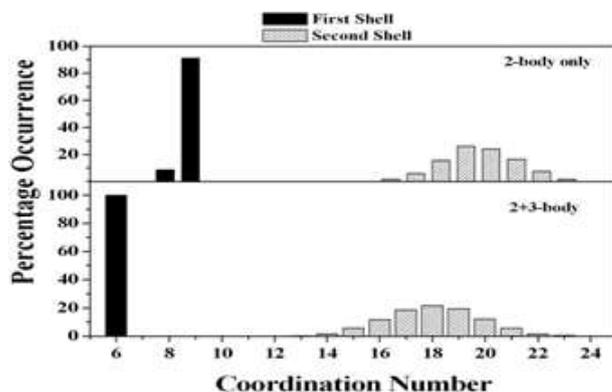
Simulasi	$\alpha-\beta$	r_{M1}	r_{m1}	N_1	r_{M2}	r_{m2}	N_2
MM3bd	$Cd^{2+}-O$	2,34	2,43	6,0	4,07	5,60	
	$Cd^{2+}-H$	3,31	3,46	12,0	5,90		

Keterangan:

- $\alpha-\beta$: atom pusat-atom ligan
- r_{M1}/ r_{M2} : puncak maks lapisan kulit pertama/kedua (Å)
- r_{m1}/ r_{m2} : puncak min lapisan kulit pertama/kedua (Å)
- N_1/ N_2 : jumlah ligan lapisan kulit pertama/kedua

Coordination Number Distribution (CND)

CND atau distribusi bilangan koordinasi, menggambarkan distribusi bilangan koordinasi yang dimiliki ion pusat dengan ligan yang berkaitan. Jumlah bilangan koordinasi atau ligan selama simulasi solvasi ion Cd^{2+} dalam air dengan metode mekanika molekuler 2-bd dan 3-bd disajikan dalam Gambar 8.



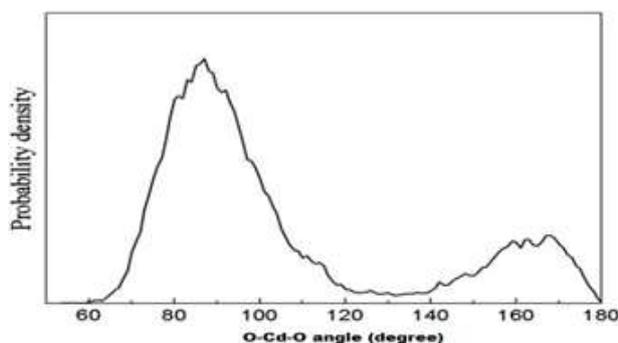
Gambar 8. Grafik CND hidrasi ion Cd^{2+} 2-bd dan 3-bd

Gambar 8 adalah grafik CND dari hasil simulasi ion Cd^{2+} dalam air. Gambar tersebut memberikan informasi bahwa jumlah ligan yang mengelilingi atom pusat untuk sistem solvasi ion Cd^{2+} dalam air berjumlah 6 molekul dengan probabilitas 100 % (untuk MM3bd). Oleh karena memiliki nilai probabilitasnya 100%, maka dapat dikatakan bahwa ion kompleks $Cd(H_2O)_6^{2+}$ yang terbentuk merupakan molekul ion yang stabil. Jumlah ligan kulit kedua terlihat bervariasi mulai dari 14 sampai 21 dengan probabilitas yang bervariasi pula. Fakta ini menunjukkan bahwa ligan yang berada di kulit kedua sangat dinamik dan bersifat fleksibel.

Angular Distribution Function (ADF)

ADF atau fungsi distribusi sudut merupakan fungsi yang menggambarkan distribusi sudut selama simulasi dinamika molekuler berlangsung. ADF memberikan informasi tentang distribusi sudut ikatan yang terbentuk antara ligan 1 (atom

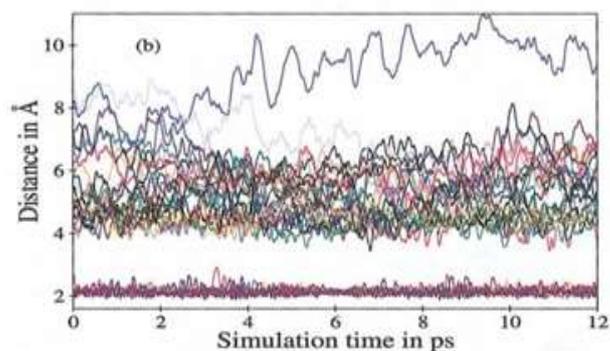
O₁) - ion pusat (Zn) - ligan 2 (atom O₂). ADF dalam sistem solvasi ion Cd²⁺ dalam air dari simulasi MM3bd Gambar 9, yang memperlihatkan bahwa sudut yang O₁-Cd²⁺-O₂ berkisar antara 60° sampai 120°, dengan pusat sudut pada 90°. Grafik tersebut memperlihatkan adanya satu puncak sudut yang tertinggi, yaitu pada sudut 90°. Sedangkan sudut yang satu berkisar dari 140° sampai 180° dengan puncak sudut 170°.



Gambar 9. ADF solvasi ion Cd²⁺ dalam air

Pertukaran Ligan ion Cd²⁺ dalam Air

Grafik pertukaran ligan solvasi ion ion Cd²⁺ dalam air, memperlihatkan dinamika solvasi antara ion Cd²⁺ dengan molekul air selama proses simulasi berlangsung. Selain informasi jarak solvasi ion Cd²⁺ dengan molekul air, juga terlihat jumlah ligan air yang bersolvasi baik pada lapisan kulit pertama maupun lapisan kulit kedua. Grafik pertukaran ligan ini juga dapat memperlihatkan ada tidaknya perpindahan ligan air dari kulit pertama menuju kulit kedua dan sebaliknya dari kulit yang lebih luar menuju kulit yang lebih dalam. Ada tidaknya pertukaran ligan selama simulasi berlangsung disajikan dalam Gambar 10, yang menunjukkan bahwa molekul air (ligan air) selama simulasi tidak pernah mengalami perpindahan keluar dari lapisan kulit pertama menuju kulit kedua, begitu pula sebaliknya, molekul air yang berada pada lapisan kulit kedua tidak memasuki wilayah lapisan kulit pertama, hal ini menunjukkan bahwa struktur solvasi molekul ion Cd²⁺ dalam air cukup stabil, dalam hal ini ion Cd²⁺ mengikat 6 molekul air sebagai ligan. Pertukaran ligan terlihat pada lapisan kulit kedua hingga fasa ruah, dari grafik tersebut terlihat terjadinya dinamika pergerakan molekul air, baik perpindahan dari lapisan kedua menuju lapisan ketiga dan fasa ruah, maupun sebaliknya dari fasa ruah atau lapisan ketiga menuju lapisan kedua.



Gambar 10. Grafik pertukaran ligan hidrasi ion Cd²⁺

Simpulan

Solvasi ion Zn²⁺ dalam air mengikat 6 molekul air sebagai ligan demikian juga solvasi ion Cd²⁺ dalam air juga mengikat 6 molekul air sebagai ligan. Baik ion Zn²⁺ maupun ion Cd²⁺, mempunyai struktur oktahedral. Waktu tinggal ligan air dalam solvasi ion Zn²⁺ lebih pendek dibanding dengan waktu tinggal ligan ion Cd²⁺.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada RISTEK DIKTI melalui FMIPA UNY atas Dana Penelitian Dosen Berbasis Kelompok Bidang Keahlian.

Pustaka

- [1] Armunanto, R., Schwenk, C.F., Bambang Setiaji, A.H., and Role, B.M., (2003). Classical and QM/MM Molecular Dynamics Simulations of Co²⁺ in water, *J.Chem. Phys.* 295, 63-73
- [2] Armunanto, R., Schwenk, C.F., Randolph, B.R., Rode, B.M., (2004). Ab initio QM/MM Molecular Dynamics Simulation of Co²⁺ in Liquid Ammonia, *J.Chem. Phys.* 305, 135
- [3] Hirata, F. (2003). *Molecular Theory of Solvation*, Kluwer Academic Publisher. New York
- [4] Rudolph W.W. and Cory C. Pye. (2000) Raman spectroscopic Measurement of Scandium (III) Hydration in Aqueous Perchlorate Solution and Ab Initio Molecular Orbital Studies of Scandium (III) Water Cluster: Does Sc(III) Occur as a Hexaaqua Complex, *J. Phys. Chem. A*, 104 (8), 1627-1639
- [5] Crys Fajar Partana. (2015). *Perbandingan Sifat Struktur dan Dinamika Ion Sc⁺(¹D) Singlet Dengan Sc⁺(³D) Triplet Dalam Air*,

Amoniak Cair, dan Campuran Amoniak-Air Menggunakan Simulasi Dinamika Molekuler Ab Initio Mekanika Kuantum/ Mekanika Molekuler, desertasi FMIPA UGM, Yogyakarta

- [6] Cotruvo, J. Dr., et al. (2011). *Cadmium in Drinking-water*. World Health Organization/SDE/WSH/03/04/80/Rev/1
- [7] <http://id.wikipedia.org/wiki/seng>. (download. 2-06-2016 11.20 PM)
- [8] Darmono. (2004). *Toksikologi Logam Berat*. Artikel. Suara Merdeka. 14 Mei 2016
- [9] Whitten K.W. (2003). *General Chemistry* 7th ed. Brooks Cole, UK