

SIMULASI MONTE CARLO

SOLUSI ADLN Perpustakaan universitas Airlangga

**SIMULASI MONTE CARLO  
UNTUK PENENTUAN STRUKTUR SOLVASI ION  $Ni^{2+}$   
DALAM AMONIAK CAIR MELIBATKAN POTENSIAL BADAN DUA**

**SKRIPSI**

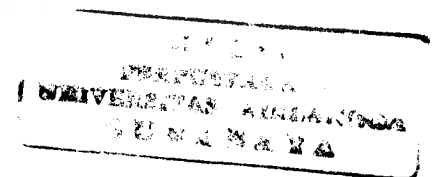
**TAUFI QURRACHMAN**

MPK 45/05

Qur  
s



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS AIRLANGGA  
SURABAYA  
2005**



**SIMULASI MONTE CARLO  
UNTUK PENENTUAN STRUKTUR SOLVASI ION  $\text{Ni}^{2+}$   
DALAM AMONIAK CAIR MELIBATKAN POTENSIAL BADAN DUA**

**SKRIPSI**

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Memperoleh  
Gelar Sarjana Bidang Kimia pada  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Airlangga Surabaya**

**Oleh:**

**TAUFI QURRACHMAN  
NIM. 080012242**

**Tanggal Lulus : 16 Agustus 2005**


**Disetujui Oleh :**

**Pembimbing I**



**Drs. Faidur Rochman, MS.  
NIP. 131406061**

**Pembimbing II**



**Drs. Imam Siswanto, M.Si  
NIP. 132049473**

## LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Judul** : Simulasi *Monte Carlo* untuk Penentuan Struktur Solvasi Ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam Amoniak Cair Melibatkan Potensial Badan Dua


**Penyusun** : Taufi Qurrachman

**N I M** : 080012242

**Tanggal Ujian** : 16 Agustus 2005

Disetujui Oleh :

Pembimbing I



**Drs. Faidur Rochman, MS.**  
NIP. 131406061

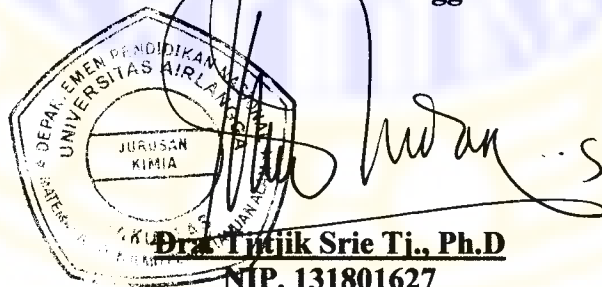
Pembimbing II



**Drs. Imam Siswanto, M.Si**  
NIP. 132049473

Mengetahui,

**Ketua Jurusan Kimia FMIPA  
Universitas Airlangga**



**Dra. Tutik Srie Ti., Ph.D**  
NIP. 131801627

## Lembar Persembahan

*"Allah, tidak ada tuhan selain Dia. Yang Maha Hidup, Yang terus menerus mengurus (makhluk-Nya), tidak mengantuk dan tidak tidur. Milik-Nya apa yang ada di langit dan apa yang ada di bumi. Tidak ada yang dapat memberi syafaat di sisi-Nya tanpa izin-Nya. Dia mengetahui apa yang di hadapan mereka dan apa yang di belakang mereka, dan mereka tidak mengetahui sesuatu apa pun tentang ilmu-Nya melainkan apa yang Dia kehendaki. Kursi-Nya meliputi langit dan bumi. Dan Dia tidak merasa berat memelihara keduanya, dan Dia Mahatinggi, Mahabesar." (QS. Al-Baqarah 255)*

Ketika Allah menciptakan siang, maka Dia-pun tidak lupa menciptakan malam yang menyejukkan.

Ketika Allah menciptakan matahari, maka Dia-pun melengkapi dengan planet-planet yang mengitarinya.

Ketika Allah menciptakan bumi, maka Dia-pun menyandingkan sang bumi itu dengan bulan.

Ketika Allah menciptakan langit, maka Dia-pun menciptakan bintang yang mempercantiknya ketika dipandangmata.

Sungguh Allah telah menetapkan semua kejadian di dunia ini tanpa terlewat sedikitpun, dan Dia juga telah mencukupi rizkinya sebagaimana ketetapan yang telah Dia tetapkan.

(Syahidah 2002)

Kesuksesan tanpa kerja keras adalah impian belaka.

Bukanlah disebut kesuksesan apabila telah diraih orang lain.

Bekerja keras lebih banyak jika ingin dianggap lebih daripada orang lain.

Namun.....tetaplah tunduk kepada Sang Pencipta dan Sang Pemelihara.

(tuxer\_chem2k)

***Kupersembahkan buah karyaku ini kepada  
Papa, Mama dan kedua Adikku yang kucinta dan kusayang  
"Keluarga besar"ku serta orang-orang yang selalu mendukungku  
Dan semoga Allah SWT. Meridhoinya.***

## **PEDOMAN PENGGUNAAN SKRIPSI**

Skripsi ini tidak dipublikasikan, namun tersedia di perpustakaan dalam lingkungan Universitas Airlangga. Diperkenankan untuk dipakai sebagai referensi kepustakaan, tetapi pengutipan harus seijin penyusun dan harus menyebutkan sumbernya sesuai kebiasaan ilmiah.

**Dokumen skripsi ini merupakan hak milik Universitas Airlangga**

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penyusun panjatkan kehadiran Allah SWT atas segala rahmat dan ridho-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah skripsi yang berjudul “Simulasi *Monte Carlo* untuk Penentuan Struktur Solvasi Ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam Amoniak Cair Melibatkan Potensial Badan Dua” ini sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan Pendidikan Sarjana Program S-1 di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Airlangga Surabaya.

Pada kesempatan ini penyusun ingin menyampaikan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Drs. Faidur Rochman, MS. selaku dosen pembimbing I yang telah sabar memberikan bimbingan dan arahan bahkan dedikasi dalam penyusunan naskah skripsi ini.
2. Drs. Imam Siswanto, M.Si selaku dosen pembimbing II yang telah banyak memberikan pengarahan dan petunjuk dalam penulisan naskah skripsi ini.
3. Drs. Hamami, M.Si selaku dosen penguji proposal dan skripsi yang telah ikut serta memberikan apresiasi dalam penulisan naskah proposal dan skripsi.
4. Dra. Miratul Khasanah, M.Si selaku dosen penguji skripsi.
5. Dra. Usreg Sri H, M.Si selaku dosen wali yang telah banyak memberikan dukungan dan pengarahan selama penyusun menempuh kuliah di jurusan Kimia.
6. Dra. Tjitjik Srie Tj., Ph.D sebagai Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Airlangga.

7. Keluarga tercinta yang telah memberikan kasih sayang, kepercayaan dan dukungan baik moral maupun material.
8. Teman-teman diskusi penyusun (Mbak Himma, Henri, Elok, Aan dan Yunus) yang telah memberikan masukan dan bantuan.
9. Semua teman-teman penyusun semua terutama angkatan 2000 yang tidak bisa disebutkan satu-persatu.
10. Dan semua pihak yang turut membantu dalam penyelesaian penulisan naskah skripsi ini.

Penyusun menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penyusunan naskah skripsi ini, oleh karena itu penyusun mengharap kritik dan saran untuk kesempurnaan proposal skripsi ini, semoga naskah skripsi ini dapat berguna bagi semua pihak.

Semoga naskah skripsi ini dapat bermanfaat sebagai informasi dan tambahan pengetahuan yang berguna bagi kemajuan IPTEK. Semoga Allah SWT meridloi sehingga hasil penelitian ini bermanfaat bagi semua.

Surabaya, Agustus 2005  
Penyusun

Taufi Qurrachman

**Qurrachman, T., 2004. Simulasi *Monte Carlo* (MC) untuk Penentuan Struktur Solvasi Ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam Amoniak Cair Melibatkan Potensial Badan Dua. Skripsi dibawah bimbingan Drs. Faidur Rochman, MS. dan Drs. Imam Siswanto, M.Si., Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Airlangga, Surabaya**

---

### ABSTRAK

Simulasi *Monte Carlo* telah dilakukan untuk menentukan struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  di dalam sistem amoniak cair menggunakan potensial badan dua. Simulasi dijalankan di bawah kondisi NVT (293,15 K) dengan sistem 1 ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam 215 molekul amoniak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa molekul amoniak yang mengelilingi ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada kulit solvasi pertama sebanyak 9 dengan jarak Ni-N 2,460 Å dan pada kulit solvasi kedua sebanyak 23. Energi interaksi  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  sebesar -205,016 kJ/mol. Sudut N- $\text{Ni}^{2+}$ -N pada kulit solvasi pertama ion  $\text{Ni}^{2+}$  terdiri dari dua macam yaitu 57° dan 108°, yang bersesuaian dengan bentuk *tricapped trigonal prism*.

**Kata Kunci :** Simulasi MC, ion  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ , *ab Initio*, teori UHF, Metropolis



**Qurrachman, T., 2004. Monte Carlo Simulation for Determination Solvation Structure of Ni<sup>2+</sup> Ion in Liquid Ammonia with 2-body Potential. This thesis under guide by Drs. Faidur Rochman, MS. and Drs. Imam Siswanto, M.Si., Chemistry Department, Mathematic and Natural Science Faculty, Airlangga University, Surabaya.**

---

### ABSTRACT

Monte Carlo simulation was done to determinate the structure of the Ni<sup>2+</sup> ion in liquid ammonia using 2-body potential. Simulations were performed in the NVT (293,15 K) ensemble with 1 Ni<sup>2+</sup> ion in 215 ammonia molecules. Result of this research was showed that ammonia molecule which around of Ni<sup>2+</sup> ion are 9-coordinate solvation structure with the Ni-N distance at 2,460 Å on the first shell, and 23-coordinate solvation structure on the second shell. Pair energy of Ni<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> is -205,016 kJ/mol. Angular of N-Ni<sup>2+</sup>-N has two kinds, there are 57° and 108°, according to those results the structure was tricapped trigonal prism.

**Keywords :** MC Simulation, Ni<sup>2+</sup> ion, Ni<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>, *ab Initio*, UHF theory, Metropolis

## DAFTAR ISI

|  |     |
|--|-----|
| KATA PENGANTAR .....                                       | i   |
| ABSTRAK .....  | iii |
| ABSTRACT .....   | iv  |
| DAFTAR ISI .....   | v   |
| DAFTAR TABEL .....   | vi  |
| DAFTAR GAMBAR .....  | vii |
| DAFTAR LAMPIRAN .....                                      | ix  |
| <br>   |     |
| BAB I PENDAHULUAN .....                                    | 1   |
| 1.1 Latar Belakang Permasalahan .....                      | 1   |
| 1.2 Rumusan Masalah .....                                  | 2   |
| 1.3 Tujuan Penelitian .....                                | 3   |
| 1.4 Manfaat Penelitian .....                               | 3   |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....                              | 4   |
| 2.1 Metode Perhitungan Pada Kimia Komputasi .....          | 4   |
| 2.2 Potensial Intermolekul .....                           | 5   |
| 2.3 Metode Simulasi <i>Monte Carlo</i> .....               | 8   |
| 2.3.1 Metode Metropolis .....                              | 8   |
| 2.3.2 Kondisi Batas Berulang .....                         | 10  |
| 2.3.3 Aturan Bayangan Terkecil .....                       | 12  |
| 2.4 Simulasi <i>Monte Carlo</i> Logam-logam Transisi ..... | 13  |
| 2.5 Aspek Praktis Simulasi <i>Monte Carlo</i> .....        | 18  |
| BAB III METODE PENELITIAN .....                            | 25  |
| 3.1 Tempat Penelitian .....                                | 25  |
| 3.2 Alat dan Bahan Penelitian .....                        | 25  |
| 3.2.1 Alat Penelitian .....                                | 25  |
| 3.2.1.1 Perangkat Keras .....                              | 25  |
| 3.2.1.2 Perangkat Lunak .....                              | 25  |
| 3.2.2 Bahan Penelitian .....                               | 26  |
| 3.3 Prosedur Penelitian .....                              | 27  |
| 3.3.1 Diagram Alir Simulasi <i>Monte Carlo</i> .....       | 27  |
| 3.3.2 Langkah-langkah Simulasi <i>Monte Carlo</i> .....    | 29  |
| 3.3.3 Langkah-langkah Analisis <i>Monte Carlo</i> .....    | 32  |
| BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN .....               | 35  |
| 4.1 Simulasi Monte Carlo Sistem $Ni^{2+}$ - $NH_3$ .....   | 35  |
| 4.2 Analisis Struktur Sistem $Ni^{2+}$ - $NH_3$ .....      | 37  |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....                           | 49  |
| 5.1 Kesimpulan .....                                       | 49  |
| 5.2 Saran .....  | 50  |

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

| <b>Nomor</b> | <b>Judul Tabel</b>  | <b>Halaman</b> |
|--------------|---|----------------|
| 2.1          | Jumlah molekul H <sub>2</sub> O di kulit solvasi pertama beberapa kation hasil eksperimen dan simulasi .....    | 16             |
| 2.2          | Besar jarak, sudut ikat dan bentuk struktur beberapa kation hasil simulasi dalam sistem H <sub>2</sub> O .....  | 17             |
| 3.1          | Konstanta dari potensial pasangan Ni <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub> .....                                       | 27             |
| 4.1          | Nilai karakteristik fungsi distribusi radial g <sub>αβ</sub> (r) sistem Ni <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub> ..... | 38             |

| Nomor | Judul Gambar  | Halaman |
|-------|---|---------|
| 2.1   | Kondisi batas berulang dalam dua dimensi .....  | 10      |
| 2.2   | Aturan bayangan terkecil dalam sistem dua dimensi .....   | 13      |
| 2.3   | Fluktuasi energi sistem selama pencapaian kesetimbangan, meliputi energi kesetimbangan awal, pemanasan, pendinginan dan pencapaian kesetimbangan baru .....       | 21      |
| 2.4   | Penampakan energi sistem 500.000 konfigurasi terakhir dari 3.500.000 tahapan pencapaian kesetimbangan sistem selama pengambilan sampel.....                       | 23      |
| 2.5   | Fungsi distribusi radial $\text{Co}^{2+}\text{-O}/\text{Co}^{2+}\text{-H}$ dan bilangan integrasinya yang ditentukan dengan melibatkan badan tiga .....           | 23      |
| 2.6   | Distribusi energi interaksi pasangan sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ pada kulit hidrasi kedua .....  | 24      |
| 2.7   | Distribusi angka solvasi pertama pada kulit solvasi pertama dan kedua sistem $\text{Co}^{2+}\text{-NH}_3$ dari hasil simulasi <i>Monte Carlo</i> .....            | 24      |
| 2.8   | Distribusi sudut ikat $\text{O-Co}^{2+}\text{-O}$ .....   | 24      |
| 3.1   | Diagram alir program simulasi <i>Monte Carlo</i> yang disederhanakan .....  | 28      |
| 4.1   | Fluktuasi energi sistem selama pencapaian kesetimbangan, meliputi energi kesetimbangan awal, pemanasan dan pendinginan, serta pencapaian kesetimbangan baru ..... | 36      |
| 4.2   | Penampakan energi sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ selama pengambilan sampel .....   | 37      |
| 4.3   | Fungsi distribusi radial Ni-N dan Ni-H beserta nilai integrasinya dari hasil simulasi <i>Monte Carlo</i> sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ .....                | 38      |
| 4.4   | Proyeksi dua dimensi struktur solvasi kulit pertama ion $\text{Ni}^{2+}$ dalam amoniak cair hasil simulasi <i>Monte Carlo</i> .....                               | 39      |
| 4.5   | Distribusi angka solvasi pada kulit solvasi pertama dan kedua sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ dari hasil simulasi <i>Monte Carlo</i> .....                    | 42      |
| 4.6   | Distribusi energi interaksi pasangan sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ pada kulit solvasi pertama .....   | 44      |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.7 | Distribusi energi interaksi pasangan sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ pada kulit solvasi kedua .....     | 47 |
| 4.8 | Distribusi sudut ikatan sistem $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ pd kulit solvasi pertama .          | 48 |
| 4.9 | Ilustrasi struksur solvasi ion $\text{Ni}^{2+}$ pada kulit solvasi pertama dalam perspektif 3 dimensi ..... | 48 |

**Nomor      Judul Lampiran**

---

1. Distribusi Angka Solvasi
2. Distribusi Energi Interaksi Pasangan
3. Distribusi Sudut Ikatan

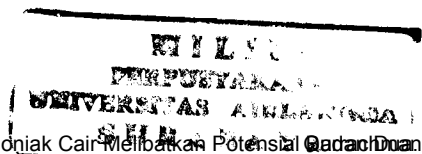
## BAB I

### PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang Permasalahan

Solvasi ion merupakan fenomena yang terjadi dalam larutan, dimana terbentuk asosiasi elektrostatik antara molekul-molekul pelarut (*solven*) dengan ion-ion dari kristal ionik yang terlarut di dalamnya. Pengetahuan tentang solvasi ion sangat diperlukan untuk interpretasi kuantitatif keadaan kesetimbangan dan sifat-sifat kinetik dari reaksi-reaksi kimia yang melibatkan ion logam (Inada, 1999). Salah satu bidang studi tentang solvasi ion di bidang kimia fisika antara lain mempelajari tentang mobilitas ion dalam pelarutan tak terhingga. Ketika ion berinteraksi dengan solven, pengaruh ion menyebabkan modifikasi yang berarti pada struktur lokal dan perubahan dinamik molekul-molekul solven di sekitar ion. Hasil tersebut merupakan hubungan yang kompleks antara mobilitas ionik, ukuran dan muatan (Millero, 1979).

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. Difraksi sinar-X, difraksi neutron, difraksi elektron, hamburan sinar-X sudut kecil (SAXS –*Small Angel X-ray Scattering*–), hamburan neutron sudut kecil (SANS –*Small Angel Neutron Scattering*–), dan hamburan neutron *quasi-elastic* (QENS –*Quasi Elastic Neutron Scattering*–) merupakan metode-metode yang termasuk dalam metode hamburan. Metode spektroskopi yang telah



dikembangkan antara lain metode struktur absorpsi sinar-X diperluas (EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure*–) dan metode struktur dekat tepi absorpsi sinar-X (XANES –*X-ray Absorption Near Edge Structure*–).

Pada penentuan struktur solvasi ion secara eksperimental belum mampu menjelaskan struktur solvasi kedua dari ion, seperti jumlah molekul *solven* yang terkoordinasi dengan jarak interaksi antara ion dan molekul *solven* (Ohtaki dan Radnai, 1993). Oleh sebab itu diperlukan suatu pendekatan teoritis untuk menjelaskan kekurangan tersebut di atas, yaitu melalui simulasi komputer.

Penelitian ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam air secara *ab-initio* baik menggunakan program *Molecular Dynamics* maupun menggunakan program *Monte Carlo* telah dilakukan. Namun untuk sistem ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak belum didapatkan hasil dengan kedua metode tersebut. Dalam penelitian ini akan dilakukan simulasi *Monte Carlo* untuk mendapatkan struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang permasalahan tersebut di atas, maka dapat dirumuskan masalah sebagai berikut :

1. Apakah simulasi *Monte Carlo* untuk ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak cair dapat dilakukan dengan menggunakan potensial pasangan  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  :

$$\Delta E_{2b} = Ar^{-4} + Br^{-6} + Cr^{-9} + Dr^{-12} ?$$

2. Bagaimana data struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak cair hasil simulasi *Monte Carlo*?



3. Bagaimana model struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak cair hasil simulasi *Monte Carlo*?

### 1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh data struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak cair menggunakan simulasi *Monte Carlo*.

### 1.4 Manfaat Penelitian

1. Memperoleh informasi kuantitatif yang lebih lengkap tentang sifat dan struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak, jika secara eksperimen tidak dapat dilakukan.
2. Menunjang riset-riset teoritik berbasis kimia komputasi, yang telah menjadi *trend* baru di negara-negara maju, sehingga bidang kimia teoritis di Indonesia dapat mengikuti perkembangan baru tersebut.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Metode Perhitungan Pada Kimia Komputasi

Metode Perhitungan yang digunakan pada kimia komputasi dalam penentuan beberapa sifat molekul adalah mekanika kuantum. Dalam mekanika kuantum, keadaan suatu sistem digambarkan melalui fungsi gelombang. Fungsi ini dapat diperoleh melalui penyelesaian persamaan Schrödinger. Persamaan ini berhubungan dengan sistem dalam keadaan stasioner dan energi dinyatakan dalam operator Hamiltonian. Operator Hamiltonian dapat dilihat sebagai aturan untuk mendapatkan energi terasosiasi dengan sebuah fungsi gelombang yang menggambarkan posisi dari inti atom dan elektron dalam sistem.

Dalam prakteknya, persamaan Schrödinger tidak dapat diselesaikan secara eksak sehingga beberapa pendekatan harus dibuat. Pendekatan yang lazim digunakan yaitu pendekatan *ab-initio*. Istilah *ab-initio* yang berarti “dari prinsip pertama dan tidak ada pendekatan eksperimental” digunakan untuk menerangkan bagaimana persamaan Schrödinger diselesaikan. *Ab-initio* menyelesaikan persamaan secara eksak dan semua elektron yang ada diperhitungkan.

## 2.2 Potensial Intermolekul

Energi intermolekul yang juga disebut dengan energi potensial didefinisikan sebagai perbedaan antara energi molekul dan penjumlahan energi kompleks molekul yang terpisah. Pada pemisahan tak terhingga, energi intermolekul adalah nol, dan ketika dua molekul saling mendekati satu sama lain, energi intermolekul mulai menjadi negatif; dan mencapai keadaan keseimbangan jika mempunyai energi intermolekul terendah. Jika dua molekul ini saling mendekat maka energi intermolekulnya tidak lagi negatif tetapi menjadi positif kembali (tolakan). Untuk satu pasangan molekul, potensial intermolekul adalah suatu fungsi orientasi relatif terhadap jarak antara kedua pusat massa molekul (Pranowo,2001).

Klasifikasi yang paling penting untuk kontribusi penentuan energi intermolekul adalah energi pada jarak pendek (short range) dan pada jarak panjang (long range). Energi jarak pendek mempunyai nilai sebenarnya sebagai tumpang tindih fungsi gelombang atau pada orbital-orbital dari atom-atom atau molekul-molekul yang berinteraksi. Suatu energi jarak pendek diperoleh dari variasi jarak  $R$ , seperti sebagai fungsi  $\exp(-kR)$ , dengan  $k$  adalah konstanta Born-Mayer. Energi jarak panjang dapat dibagi menjadi tiga yaitu energi elektrostatik, induksi dan dispersi. Suatu energi jarak panjang diperoleh dari variasi jarak  $R$ , seperti sebagai  $R^{-n}$ , yang melibatkan energi coulombik antara muatan ( $n=1$ ). Potensial intermolekul,  $V^{int}$  mungkin dapat dibagi menjadi 4 suku, yaitu :

$$V^{int} = V^{short} + V^{elec} + V^{ind} + V^{disp} \quad (2.1)$$

Suku-suku itu adalah energi yang dikontribusikan oleh jarak dekat ( $V^{short}$ ), elektrostatik ( $V^{elec}$ ), induksi ( $V^{ind}$ ) dan dispersi ( $V^{disp}$ ). Suku jarak dekat menggambarkan interaksi tolak menolak yang mengalami pengurangan secara eksponensial sebagai fungsi jarak intermolekul. Suku elektrostatik mewakili interaksi antara momen multipol permanen pada masing-masing monomer. Suku induksi menggambarkan efek polarisasi awan muatan pada masing-masing monomer melalui medan statik polarisasi awan muatan pada masing-masing monomer melalui medan statik polarisasi karena pengaruh medan statik polarisasi monomer yang lain, sedangkan suku dispersi menggambarkan interaksi yang menyebabkan korelasi perubahan multipol secara cepat ada dua monomer (Arindah, T., 2001).

Fungsi energi potensial merupakan salah satu variabel yang penting sebagai masukan pada simulasi komputer. Fungsi energi potensial dibentuk oleh penjumlahan energi potensial dari masing-masing spesies yang terlibat. Energi potensial yang cukup memberikan kontribusi pada pembentukan fungsi energi potensial adalah energi potensial pasangan.

### *Potensial Pasangan*

Pendekatan yang digunakan secara umum dalam simulasi komputer adalah suatu metode perhitungan energi potensial secara eksak untuk sistem yang berisi  $N$  partikel ke dalam suatu suku yang melibatkan molekul pasangan, *triplets*, ... ,*N-tuplets*.

$$V(1,2,3,\dots,N) = \sum_i \sum_{j>i} V_2(i,j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V_3(i,j,k) + \dots \quad (2.2)$$

Indeks  $i, j, k, \dots$  mengacu pada jumlah molekul dalam sistem. Suku pertama dalam persamaan  $V_2$  merupakan potensial badan dua dan memberikan energi interaksi pasangan molekul. Suku ini diketahui mempunyai kontribusi terbesar pada penentuan eksak energi potensial  $V$ . Suku  $V_3$ , yang melibatkan partikel badan tiga, menghitung energi fraksi yang disebabkan khususnya dari polarisasi dan tolakan sterik, dan disebut dengan efek badan-tiga. Kontribusi suku  $V_3$  ini di dalam cairan adalah berharga positif (tolakan) yaitu sekitar 10% – 15% dari total energi. Suku badan-empat dan seterusnya diharapkan mempunyai kontribusi yang kecil bila dibandingkan dengan kontribusi dari badan-dua dan badan-tiga (Pranowo, 2001).

Salah satu bentukan fungsional standar yang digunakan dalam simulasi komputer adalah potensial 12-6 *Lennard-Jones*. Fungsi ini biasanya dikombinasikan dengan suku *Coulomb* untuk menggambarkan interaksi tipe ion-ion dan ion-dipol.

$$V_2(i, j) = \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} \frac{q_a q_b}{r_{ab}} + \frac{A_{ab}}{r_{ab}^{-12}} - \frac{B_{ab}}{r_{ab}^{-6}} \quad (2.3)$$

Koefisien  $A_{ab}$  dan  $B_{ab}$  adalah parameter teroptimasi, yang menggambarkan interaksi antara perbedaan *sites* dan ditentukan sedemikian rupa sehingga fungsi potensial menghasilkan suatu seri data energi secara teoritis atau eksperimen. Suku  $r^{-12}$  atau sering juga dinyatakan dalam bentuk eksponensial mendominasi jarak pendek dan merupakan model tolakan antara partikel-partikel pada keadaan yang sangat dekat satu sama lain. Ini sesuai dengan prinsip Pauli; ketika awan elektron sekitar atom mulai tumpang tindih, energi sistem meningkat dengan tajam. Suku  $r^{-6}$  mendominasi pada jarak jauh, yang berisikan bagian tarik-

menarik. Suku ini diambil dari gaya dispersi van der Waals dan interaksi dipol-dipol. Ketika potensial *Lennard-Jones* diterapkan, suku *Coulomb* dibutuhkan untuk menggambarkan interaksi antar molekul pada jarak panjang dan interaksi muatan-muatan (Pranowo, 2001).

### 2.3 Metode Simulasi *Monte Carlo*

Metode *Monte Carlo* (MC) dibuat oleh Von Neumann, Ulam dan Metropolis. Nama "*Monte Carlo*" dipilih karena dalam perhitungan memakai bilangan acak, digunakan sebagai judul makalah pada tahun 1947 (Metropolis dan Ulam, 1949).

Salah satu ide dasar metode MC adalah bahwa masalah matematis dapat diolah dengan menemukan analog probabilitas yang kemudian diselesaikan dengan eksperimen pengambilan sampel stokastik. Dalam suatu simulasi MC, masing-masing konfigurasi pada sistem mungkin dihasilkan melalui pergerakan secara acak suatu atom atau molekul tunggal. Energi dari konfigurasi yang baru dihasilkan selanjutnya dihitung dengan menggunakan fungsi energi potensial. Eksperimen pengambilan sampel ini akan melibatkan pembuatan bilangan acak yang diikuti dengan operasi aritmatika dan logika bilangan terbatas. Pekerjaan ini dapat dilakukan dengan baik oleh komputer dan metode ini dapat dikembangkan sesuai dengan kecepatan perkembangan komputer.

#### 2.3.1 Metode Metropolis

Prosedur MC yang paling umum didasarkan pada algoritma yang dikemukakan oleh Metropolis *et al.* (1953). Pada Metode MC Metropolis,

pemilihan konfigurasi dilakukan secara acak untuk selanjutnya diukur dengan menggunakan  $\exp(\epsilon/k_B T)$ . Konfigurasi-konfigurasi dipilih dengan suatu kemungkinan  $\exp(\epsilon/k_B T)$  lewat pemeriksaan setiap konfigurasi. Prosedur ini digunakan untuk mempercepat keseluruhan prosedur, karena konfigurasi-konfigurasi yang kontribusinya kecil terhadap hasil fungsi rata-rata langsung dapat diabaikan. Selanjutnya konfigurasi yang sesuai dengan hasil fungsi rerata yang diperhatikan.

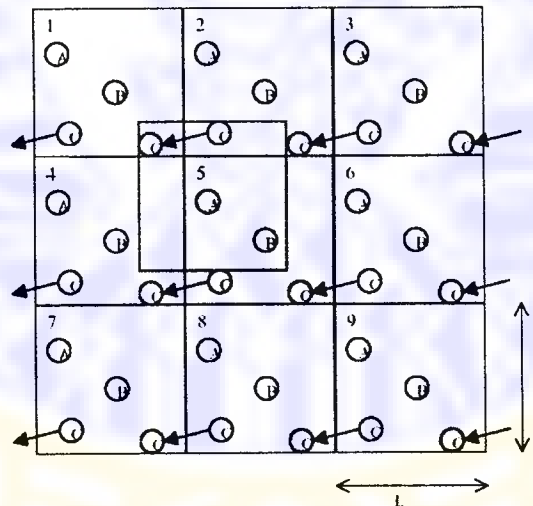
Dalam Metode Metropolis, suatu  $n$  konfigurasi baru diterima jika energi konfigurasi tersebut lebih rendah daripada keadaan awal  $m$ . Jika energi konfigurasi baru lebih tinggi daripada energi sebelumnya maka faktor Boltzmann dihitung dari:  $\exp[(V_n(r^N) - V_m(r^N))/k_B T]$ . Sejumlah bilangan acak dihasilkan antara 0 dan 1 dan dibandingkan dengan faktor Boltzmann tersebut. Jika jumlah acak lebih tinggi daripada faktor Boltzmann maka pergerakan ditolak dan konfigurasi awal digunakan sebagai keadaan awal untuk iterasi selanjutnya. Jika jumlah acak lebih rendah maka pergerakan diterima dan konfigurasi baru digunakan sebagai keadaan selanjutnya.

Secara umum, metode MC Metropolis bertujuan menghasilkan suatu lintasan acak dalam ruang fasa dengan sampel dari suatu ensemble secara statistik. Lintasan adalah suatu rangkaian titik-titik ruang fasa yang diikuti oleh sistem sepanjang waktu evaluasi sistem. Titik-titik ruang fasa ini berupa keadaan mikro atau konfigurasi-konfigurasi yang didistribusikan menurut kerapatan probabilitas yang ditentukan sebelumnya, sehingga Metode MC menggunakan teknik

sampling untuk menyelesaikan integral multidimensi yang melibatkan integral konfigurasi  $Z(N, V, T)$ .

### 2.3.2 Kondisi Batas Berulang

Kondisi batas berulang (KBB) memungkinkan suatu simulasi menggunakan sejumlah kecil partikel untuk menggambarkan kondisi fluida *bulk*. Hal yang penting dari metode ini adalah pengulangan unit kotak pada seluruh ruangan untuk membentuk suatu kisi yang tak terhingga, sehingga satu molekul dapat tergambar bergerak di dalam unit kotak tersebut. Pendekatan ini dapat memberikan gambaran adanya beberapa unit kotak yang berisi molekul-molekul dan molekul-molekul tersebut bergerak dengan cara yang seragam dari kotak satu ke kotak yang lain. Untuk lebih jelasnya bisa dilihat pada gambar 2.1, yaitu gambaran dua dimensi sistem berulang.



Gambar 2.1 Kondisi batas berulang dalam dua dimensi (Leach, 1996)



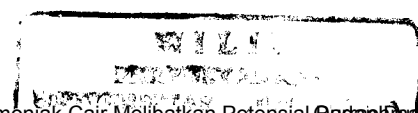
Sebagai permisalan, satu molekul meninggalkan salah satu pusat kotaknya untuk berpindah ke kotak yang lain, dan pada saat yang sama molekul berikutnya akan berpindah melalui sisi yang berlawanan. Di bawah kondisi ini tidak ada dinding pemisah pada pusat kotak sehingga tidak ada efek permukaan.

Pada dasarnya, beberapa bentuk sel dapat digunakan, jika bentuk sel tersebut mampu mengisi semua ruangan melalui operasi translasi satu pusat dalam tiga dimensi. Lima bentuk yang sesuai dengan kondisi ini adalah: bentuk kubik, prisma heksagonal, oktahedron yang terpotong, dodekahedron rombik dan dodekahedron yang memanjang. Kotak kubus adalah sistem yang tersederhana untuk dimodelkan dan dituangkan dalam program perhitungan. Bentuk kotak kubus penting untuk simulasi sistem yang terdiri satu molekul tunggal atau kompleks intermolekul yang dikelilingi oleh molekul-molekul pelarut. Dalam sistem yang demikian biasanya pengamatan dipusatkan pada kelakuan molekul-molekul pelarut yang dekat dengan molekul terlarut dari pada pelarut yang jauh dari molekul terlarut. Metode ini dapat mengurangi waktu simulasi. Penggunaan oktahedron terpotong dan dodekahedron rombik sebagai bentuk unit simulasi sangat jarang digunakan walaupun terbukti pada bentuk simulasi tersebut sangat mampu menghasilkan struktur isotropik dari cairan. Hal ini dikarenakan penerapan dan penanganan KBB dalam tiga dimensi untuk sistem kotak simulasi dasar bentuk nonkubus sangat rumit. Dalam beberapa sistem dua dimensi kotak dasar berbentuk rombik juga digunakan. Untuk beberapa simulasi, tidaklah sesuai jika menggunakan kondisi batas berulang dalam semua arah, contohnya, dalam simulasi proses adsorpsi ion (Severin dan Tildesley, 1980), interfase gas-cairan

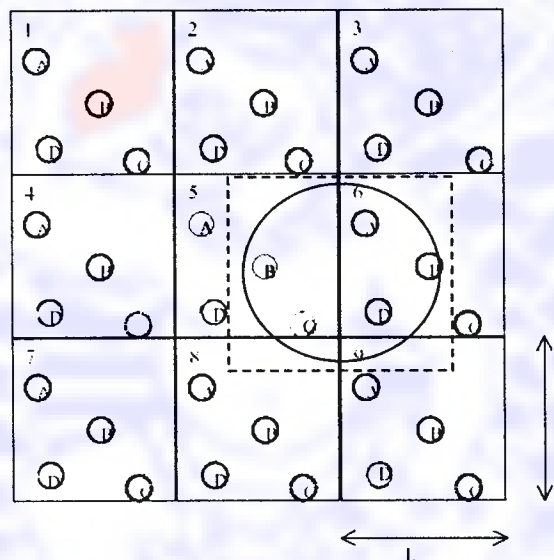
(Chapela *et al.*, 1977), atau secara umum, ketika layer atau permukaan adalah bagian dari struktur, kotak berulang hanya pada ruang dua dimensi, dan bukan pada sepanjang arah permukaan yang dianalisis.

### 2.3.3 Aturan Bayangan Terkecil

Bagian yang sangat memerlukan waktu perhitungan dalam simulasi *Monte Carlo* maupun dinamika molekul adalah perhitungan energi dan atau gaya dari non-ikatan. Pada dasarnya interaksi non-ikatan diperhitungkan antara masing-masing pasangan dalam sistem, tetapi untuk beberapa model interaksi tidak diberikan. Potensial Lennard-Jones menurun dengan cepat sebagai fungsi jarak. Ini digambarkan sebagai ketergantungan interaksi dispersi sebagai fungsi jarak  $r^{-6}$ . Cara yang sangat umum digunakan untuk membahas interaksi tak-ikatan adalah penerapan pembatas tak-ikatan yang disebut aturan bayangan terkecil. Dalam cara ini, masing-masing atom digambarkan hanya sekali dalam sistem yang diulang secara takhingga melalui Metode batas berulang. Energi dihitung dengan atom yang paling dekat. Saat pembatas diterapkan, interaksi antara semua pasangan atom yang terpisah lebih jauh dari panjang pembatas tidak dihitung atau dengan kata lain diberi nilai nol. Saat kondisi batas berulang sedang digunakan, panjang pembatas tidak lebih panjang daripada jarak partikel dengan gambaran partikel tersebut. Selanjutnya panjang pembatas tidak lebih dari setengah kali panjang sel, bila sel simulasi berbentuk kubik. Secara gambaran visualisasi, kesepakatan gambaran minimum dapat diberikan pada gambar 2.2. Cara ini untuk sistem yang berisi  $N$ -partikel dalam kondisi pendekatan *pairwise additivity*, sejumlah interaksi yang dihitung dibatasi oleh gambaran berulang terdekat dari  $N-1$  molekul lain.



Dalam prakteknya, interaksi jarak-pendek biasanya menurun dengan cepat dan dapat diabaikan diluar jarak yang disebut keterbatasan pembatas. Fenomena ini menyebabkan munculnya parameter jarak *cut-off* ( $r_c$ ) dan pengabaian interaksi antar partikel yang dipisahkan oleh jarak yang lebih panjang dari  $r_c$ . Pendekatan ini mengakibatkan program lebih sederhana dan daya komputer yang diperlukan untuk perhitungan menjadi lebih kecil.



Gambar 2.2 Aturan bayangan terkecil dalam sistem dua dimensi (Leach, 1996)

#### 2.4 Simulasi *Monte Carlo* Logam-logam Transisi

Studi interaksi pelarut dan zat terlarut dalam keadaan cair dengan menggunakan metode *Monte Carlo* telah banyak digunakan, dicontohkan pada interaksi ion logam dengan pelarutnya, baik dalam keadaan sistem ion-pelarut sendiri atau dalam pasangan antara ion logam sebagai kation dan halogen sebagai anion, ion logam yang telah diteliti meliputi logam alkali, alkali tanah dan logam-logam transisi baik periode pertama maupun periode kedua.

Nikel adalah unsur logam transisi yang di dalam tabel periodik berada pada baris pertama logam transisi atau termasuk pada golongan VIII B periode 4. Ni mempunyai 28 elektron dengan konfigurasi electron  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ . Di dalam air, nikel berkelakuan sebagai kation dengan bilangan oksidasi +2 (Shriver dan Atkins, 1994).

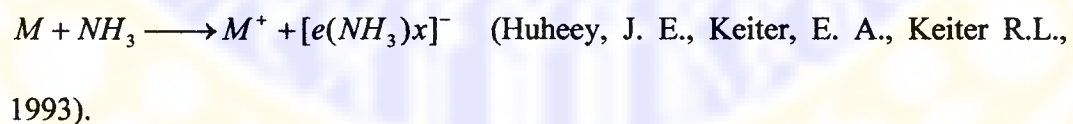
Di dalam sistem biologis,  $Ni^{2+}$  berperan di dalam pembentukan ikatan peptida khususnya sebagai katalis, selain ion  $Mg^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$ . Ikatan peptida yang terbentuk berasal dari asam formiat amoniak dan glisin amoniak. Studi teoritis mengenai hal tersebut telah dilakukan oleh Remko dan Rode (2000). Selain ikatan peptida yang terbentuk, reaksi kedua reaktan menghasilkan air sebagai hasil sampingnya. Dalam kehidupan nyata, reaksi ini dilakukan di dalam air, sehingga perlu juga ditinjau secara teoritis apakah air sebagai pelarut mampu menghambat terjadinya reaksi pembentukan peptida ini. Sebelum melakukan studi lebih lanjut mengenai efek air sebagai penghambat, perlu ada studi terlebih dahulu tentang bagaimana interaksi air dengan ion logam  $Ni^{2+}$ , yang dalam reaksi di atas digunakan sebagai katalis.

Untuk ion logam  $Ni^{2+}$ , masih dalam tahap penelitian eksperimental (Pfund *et al.*, 1994; Palmer *et al.*, 1996; Wallen *et al.*, 1997; Marcus *et al.*, 1999 dan Inada *et al.*, 1999). Beberapa publikasi tentang solvasi  $Ni^{2+}$  adalah dengan difraksi sinar-X (Camuniti, 1982), difraksi neutron (Neilson dan Enderby, 1983), difraksi EXAFS (Licheri *et al.*, 1983). Penentuan bilangan hidrasi dari ion  $Ni^{2+}$  secara eksperimen untuk kulit pertama antara 5,8 s.d. 6,8 (Neilson *et al.*, 1978), namun data untuk kulit ke dua belum pernah didapatkan (Neilson *et al.*, 1978; Powel dan

Neilson, 1990: Newsome *et al.*, 1981). Fakta inilah yang mendorong riset tentang solvasi  $\text{Ni}^{2+}$  secara *ab-initio* untuk melengkapi dan membandingkan data secara eksperimental.

Amoniak merupakan pelarut *non-aqueous* yaitu pelarut selain air. Amoniak mempunyai tetapan dielektrikum sebesar  $22,7 \epsilon_0$  pada  $-50^\circ\text{C}$ , lebih kecil dari harga tetapan dielektrikum air sehingga amoniak mempunyai kemampuan untuk melarutkan senyawa ionik menjadi menurun terutama untuk senyawa-senyawa yang mengandung ikatan ionik kuat, seperti : karbonat, fosfat, sulfat. Konsep yang digunakan pada reaksi yang menggunakan pelarut amoniak ini disebut dengan konsep pelarut induk (*parent solvent concept*) dan mempunyai hasil ionisasi yang sama antara pelarut air dan pelarut *non-aqueous* (Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., 1993).

Ion logam seperti :  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , dan  $\text{Zn}^{2+}$  mempunyai harga kelarutan yang tinggi pada amoniak, hal ini dikarenakan antara solut dan amoniak terjadi interaksi yang stabil. Amoniak juga merupakan *solvent* yang baik untuk melarutkan molekul-molekul non polar jika dibandingkan dengan air. Reaksi yang terjadi antara logam dan amoniak, secara umum adalah sebagai berikut:



Studi terhadap struktur solvasi sistem yang terdiri dari campuran ion logam dan pelarut telah dilakukan baik secara eksperimen maupun simulasi. Tabel 2.1 menunjukkan contoh jumlah molekul  $\text{H}_2\text{O}$  di kulit solvasi pertama, beberapa kation hasil eksperimen dan hasil simulasi.

Tabel 2.1 Jumlah molekul H<sub>2</sub>O di kulit solvasi pertama beberapa kation hasil eksperimen dan hasil simulasi.

| Kation<br>(M)    | Eksperimen       |        |                   |        | Simulasi     |                   |            |                   |
|------------------|------------------|--------|-------------------|--------|--------------|-------------------|------------|-------------------|
|                  | I <sup>(1)</sup> |        | II <sup>(2)</sup> |        | Potensial 2B |                   | Pot. 2B+3B |                   |
|                  | Hasil            | Metode | Hasil             | Metode | Hasil        | Metode            | Hasil      | Metode            |
| Mn <sup>2+</sup> | 6,0              |        | 6,0               | XRD    | -            | -                 | -          | -                 |
| Fe <sup>2+</sup> | 5,9              |        | 6,0               | XRD    | -            | -                 | 6          | MD <sup>(1)</sup> |
| Co <sup>2+</sup> | 6,0              |        | 6,0               | XRD    | 8            | MC <sup>(3)</sup> | 6          | MC <sup>(8)</sup> |
| Ni <sup>2+</sup> | 5,5              |        | 6,0               | XRD    | 8            | MC <sup>(4)</sup> | 6          | MC <sup>(9)</sup> |
| Cu <sup>+</sup>  | -                |        | -                 | -      | 6            | MC <sup>(5)</sup> | -          |                   |
| Cu <sup>2+</sup> | 6,0              |        | 6,0               | XRD    | 8            | MC <sup>(6)</sup> | 6          | MC <sup>(6)</sup> |
| Zn <sup>2+</sup> | 4,1              |        | 6,0               | XRD    | 8            | MC <sup>(7)</sup> | 6          | MC <sup>(7)</sup> |

Sumber :

- (1) Ohtaki, H., Radnai, T., 1993.
- (2) Inada, Y., Hayashi, H., Sugimoto, K., Funahashi, S., 1999.
- (3) Denny, K, 2001.
- (4) Arindah T., 2000.
- (5) Pranowo, H. D., Setiaji, A. H., Rode, B. M., 1999.
- (6) Texler, N. R., Rode, B. M., 1991.
- (7) Marini, G., Texler, N. R., Rode, B. M., 1996.
- (8) Ethica, S. N., 2002.
- (9) Inada, Y., Mohammed, A. M., Loeffler, H. H., Rode, B. M., 2002.

Tabel di atas menunjukkan hasil eksperimen beberapa kation yang didapat dari metode XRD dengan kelimpahan H<sub>2</sub>O di kulit solvasi pertama rata-rata adalah 6,0. Hasil ini tidak berbeda dengan metode simulasi dengan melibatkan potensial badan tiga yaitu kelimpahan H<sub>2</sub>O di kulit solvasi pertama rata-rata adalah 6,0 baik secara metode MD maupun metode MC. Sedangkan hasil simulasi

yang hanya melibatkan potensial pasangan sedikit menyimpang dari hasil eksperimen.

Simulasi MC juga memberikan informasi tentang besarnya jarak antara ion logam dengan ligan, sudut ikat, dan bentuk struktur sistem yang disimulasi. Tabel 2.2 menunjukkan contoh besar jarak, sudut ikat dan bentuk struktur ion logam dalam sistem pelarut H<sub>2</sub>O.

Tabel 2.2 Besar jarak, sudut ikat dan bentuk struktur beberapa kation hasil simulasi dalam sistem H<sub>2</sub>O.

| Kation<br>(M)    | Potensial 2B     |                  |                    |                                | Melibatkan Potensial 2B+3B |                  |                  |                      |                    |      |
|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------------|------|
|                  | R (Å)            |                  | Sudut<br>L-M-<br>L | Bentuk<br>Struktur             | Ref                        | R (Å)            |                  | Sudut<br>L-M-<br>L   | Bentuk<br>Struktur | Ref. |
|                  | R <sub>M-O</sub> | R <sub>M-H</sub> |                    |                                |                            | R <sub>M-O</sub> | R <sub>M-H</sub> |                      |                    |      |
| Co <sup>2+</sup> | 2,6              | 2,71             | 74° &<br>142°      | Kubus<br>anti-<br>prismatik    | (1)                        | 2,6              | 2,71             | 94° &<br>172°        | Oktahedral         | (1)  |
| Ni <sup>2+</sup> | 2,29             | 2,69             | 74° &<br>142°      | Kubus<br>anti-<br>prismatik    | (2)                        | 2,21             | 2,88             | 90,5°<br>&<br>172,5° | Oktahedral         | (6)  |
| Cu <sup>+</sup>  | 2,27             | 2,92             | -                  |                                | (3)                        | -                | -                | -                    |                    |      |
| Cu <sup>2+</sup> | -                | -                | -                  |                                | (4)                        | -                | -                | -                    |                    |      |
| Zn <sup>2+</sup> | 2,11             | 2,66             | 50° &<br>90°       | Segitiga<br>anti-<br>prismatik | (5)                        | -                | -                | -                    |                    |      |

Sumber:

- (1) Ethica, S. N., 2002.
- (2) Arindah T., 2000.
- (3) Pranowo, H. D., Setiaji, A. H., Rode, B. M., 1999.
- (4) Texler, N. R., Rode, B. M., 1991.
- (5) Baroroh, H., 2003.
- (6) Inada, Y., Mohammed, A. M., Loeffler, H. H., Rode, B. M., 2002.

Tabel 2.2 menunjukkan hasil simulasi beberapa kation dalam sistem  $H_2O$ , yang rata-rata dijalankan melibatkan potensial pasangan. Hal ini dilakukan untuk dapat mempercepat proses *iterasi* yang harus dilakukan oleh komputer. Dalam menghitung interaksi antara ion dengan suatu ligan tidak dapat disimulasikan dengan hanya menggunakan potensial pasangan saja karena akan memberikan kesalahan data struktur dan jumlah molekul pelarut yang berada di sekitar ion pusat. Untuk mengatasi masalah ini, minimal harus dimasukkan koreksi potensial badan tiga yang mampu memberikan koreksi terhadap pemakaian potensial pasangan dengan cara memasukkan pengaruh tolakan antar ligan dalam kompleks.

### 2.5 Aspek Praktis Simulasi *Monte Carlo*

Tugas pertama simulasi pada sistem molekul yaitu penentuan energi dari model yang digunakan untuk menggambarkan interaksi di dalam sistem. Interaksi intra dan antarmolekul menggunakan beberapa model energi yang didasarkan pada perhitungan secara empiris (seperti mekanika molekul), mekanika kuantum maupun kombinasi dari keduanya (mekanika molekul-mekanika kuantum). Dalam simulasi *Monte Carlo* model energi sistem didefinisikan sebagai energi potensial, karena sistem dianggap statis atau energi kinetik sama dengan nol. Setelah mempunyai model energi sistem, simulasi dapat dibagi menjadi empat tahapan simulasi, yaitu:



### *1. Penentuan Konfigurasi Awal*

Dalam simulasi, diperlukan desain konfigurasi awal untuk memulai simulasi dari beberapa seri simulasi. Konfigurasi awal yang dipilih sebaiknya mendekati keadaan seperti yang akan diasumsikan.

Metode yang sangat umum dan sederhana dalam pemodelan struktur cairan adalah menempatkan beberapa molekul secara acak di dalam unit simulasi, untuk memproduksi densitas cairan pada suhu yang diberikan. Kelemahan teknik ini adalah konfigurasi yang dihasilkan berada pada posisi yang saling tumpang tindih di antara molekul yang ditempatkan secara acak. Keadaan ini memberikan suatu energi interaksi yang tinggi pada sistem dan akan menurun secara bertahap pada proses keseimbangan. Masalah dapat dihindari dengan, pertama, penerapan suatu pemisah minimum partikel selama penentuan konfigurasi awal. Metode kedua adalah memulai dari struktur kisi standar yaitu pemisahan antar molekul dipilih sedemikian sehingga densitas cairan yang sesuai dapat diperoleh. Kisi yang paling umum adalah kubus berpusat muka *fcc* (*face center cubic*). Ukuran kisi dipilih, sehingga densitas sesuai dengan sistem yang dipelajari. Untuk simulasi molekul, selain cara di atas juga diperlukan penentuan orientasi pada masing-masing molekul dalam sistem yang dikaji.

### *2. Pengontrolan Keseimbangan*

Fase penyeimbangan adalah fase saat sistem berubah dari konfigurasi awal sampai mencapai keseimbangan. Penyeimbangan terus berlangsung sampai nilai sifat-sifat yang dikontrol menjadi stabil. Sifat-sifat sistem yang dikontrol

biasanya merupakan kuantitas termodinamika seperti energi, suhu, tekanan dan juga sifat struktur.

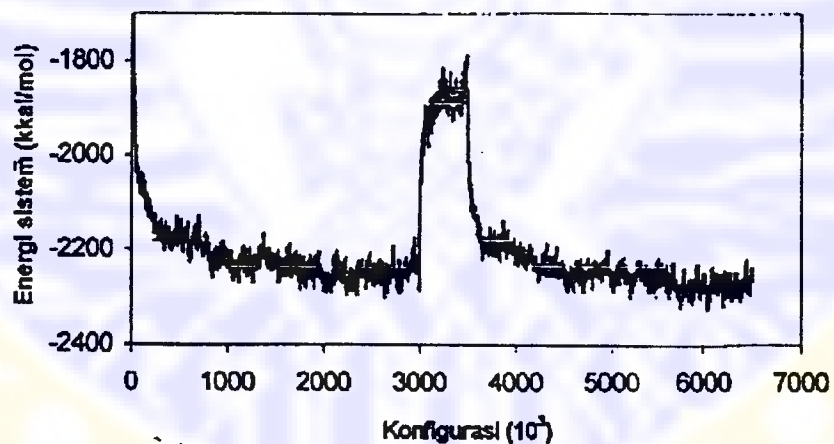
Terdapat beberapa cara untuk mengontrol keseimbangan. Metode yang sangat umum adalah memonitor nilai energi selama simulasi. Parameter kontrol yang lain adalah fungsi distribusi radial, tekanan, parameter yang berhubungan dengan translasi dan rotasi, dan kuadrat rata-rata pergantian molekul dari posisi awalnya.

Jika simulasi dimulai dari konfigurasi acak, maka simulasi memerlukan sejumlah besar konfigurasi yang diperlukan sistem untuk memperoleh keseimbangan. Kesulitan terjadi pada penentuan keadaan sejumlah konfigurasi yang menjamin tercapainya keseimbangan sistem, karena hal ini bergantung pada beberapa faktor seperti konfigurasi awal dan algoritma yang digunakan untuk pergantian partikel pada umumnya dan komposisi sistem pada khususnya. Informasi struktural utamanya disimpulkan dari fungsi distribusi radial antara semua spesies dalam sistem. Sistem yang tersusun  $N$  molekul pelarut dan satu molekul atau atom terlarut dikarakterisasikan melalui  $N(N-1)$  jarak pelarut-pelarut, dan hanya  $N$  jarak pelarut-zat terlarut. Walaupun keseimbangan telah dicapai, tetapi keseimbangan ini harus dapat dijamin untuk menghindari kesalahan keterwakilan secara statistik pada saat perhitungan fungsi distribusi radial (FDR) pelarut-zat terlarut.

Hasil pemeriksaan dicatat dan dibuat grafik energi sistem lawan konfigurasi simulasi seperti yang ditunjukkan dalam gambar 2.3. Dalam gambar tersebut dapat dilihat bahwa setelah 3.000.000 tahapan simulasi dilakukan, sistem

telah mencapai kondisi setimbang. Parameter sistem yang digunakan untuk memeriksa kesetimbangan sistem adalah energi sistem. Pendefinisian bahwa suatu sistem telah mencapai setimbang adalah apabila energi sistemnya mencapai nilai yang relatif tetap.

Setelah pendinginan, dilakukan pencapaian kesetimbangan dan kesetimbangan sistem dicapai setelah menggunakan 3.000.000 tahapan simulasi. Proses ini dilakukan untuk membuat kondisi sistem sedekat mungkin dengan kenyataan. Hasil yang diperoleh menunjukkan kesetimbangan tidak jauh berbeda dengan kondisi sebelum proses pemanasan dan pendinginan, sehingga pengambilan sampel sudah layak dilakukan. Pengambilan sampel perlu dilakukan untuk mengetahui besaran-besaran makroskopik dari sistem simulasi setelah dilakukan simulasi.



Gambar 2.3 Fluktuasi energi sistem selama pencapaian kesetimbangan, meliputi energi kesetimbangan awal, pemanasan, pendinginan dan pencapaian kesetimbangan baru. (Ethica, 2002)

### 3. Pengambilan Sampel

Teknik pengambilan sampel dilakukan dengan memilih bilangan random dari suatu distribusi  $\rho(x)$ , yang memperbolehkan evaluasi fungsi dilakukan di daerah ruang yang memberikan sumbangan penting ke integral. Dalam ensambel kanonik, integral yang diinginkan adalah :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int d\Gamma \rho_{NVT}(\Gamma) A(\Gamma) \quad (2.4)$$

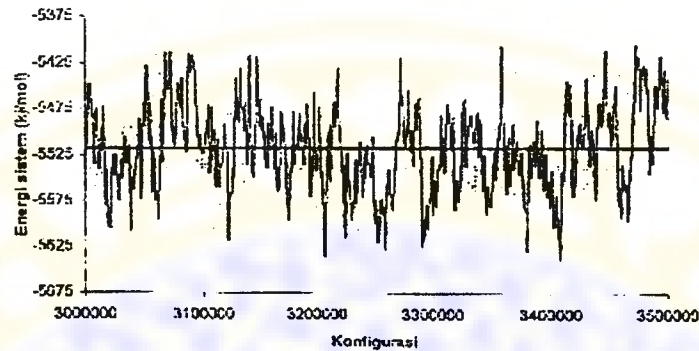
Dengan konfigurasi pengambilan sampel secara acak, dari distribusi  $\rho$  yang terpilih, integral dapat diestimasi dengan

$$\langle A \rangle_{NVT} = \left\langle \frac{A \rho_{NVT}}{\rho} \right\rangle_{\text{trial}} \quad (2.5)$$

Untuk kebanyakan fungsi  $A(\Gamma)$ , integran akan signifikan bila  $\rho_{NVT}$  signifikan. Dalam hal ini pemilihan  $\rho = \rho_{NVT}$  akan memberikan hasil estimasi integral yang baik, sehingga

$$\langle A \rangle_{NVT} = \langle A \rangle_{\text{trials}} \quad (2.6)$$

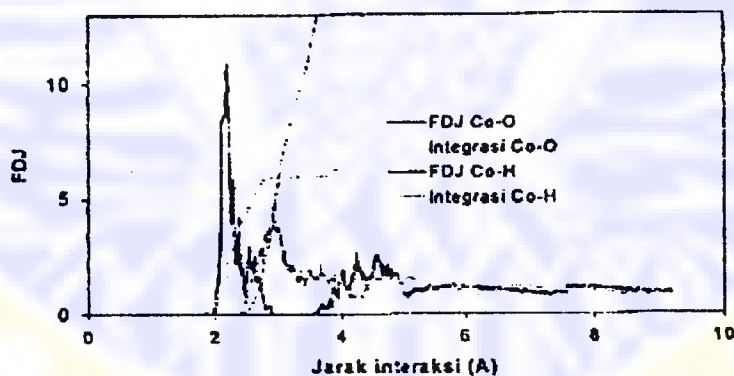
Metode semacam ini, dengan  $\rho = \rho_{NVT}$ , mula-mula disusun oleh Metropolis. Pekerjaan sulitnya adalah menemukan metode pembuatan deret keadaan acak sedemikian rupa sehingga di akhir simulasi masing-masing keadaan muncul sesuai dengan probabilitasnya. Hal ini dapat dimulai dengan menghitung faktor normalisasi  $\rho_{NVT}$  sebagai contoh fungsi partisinya.



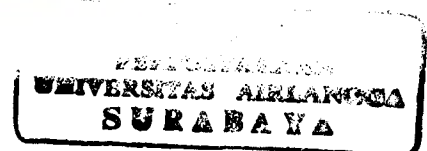
Gambar 2.4 Penampakan energi sistem 500.000 konfigurasi terakhir dari 3.500.000 tahapan pencapaian kesetimbangan sistem selama pengambilan sampel. (Denny, K.,2001)

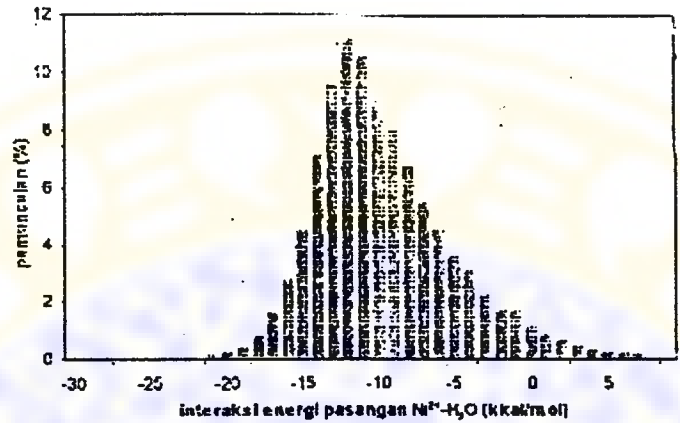
#### 4. Analisis Hasil Simulasi

Simulasi akan menghasilkan data konfigurasi beserta energi sejumlah sampel yang diterima. Selanjutnya dilakukan analisis terhadap hasil yang diperoleh tersebut untuk mengetahui distribusi radial dan integrasinya, distribusi energi interaksi, distribusi sudut ikatan dan distribusi angka solvasi.

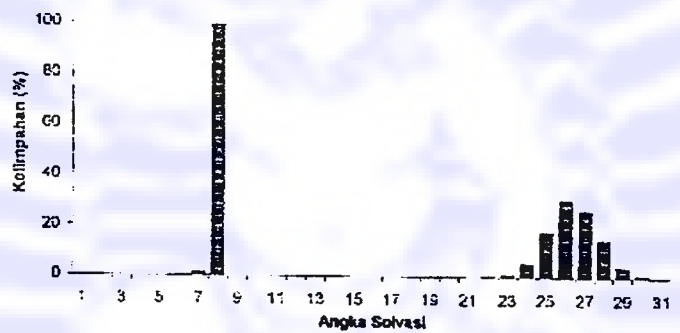


Gambar 2.5 Fungsi distrbusi radial  $\text{Co}^{2+}\text{-O}/\text{Co}^{2+}\text{-H}$  dan bilangan integrasinya yang ditentukan dengan melibatkan badan tiga. (Ethica, 2002)

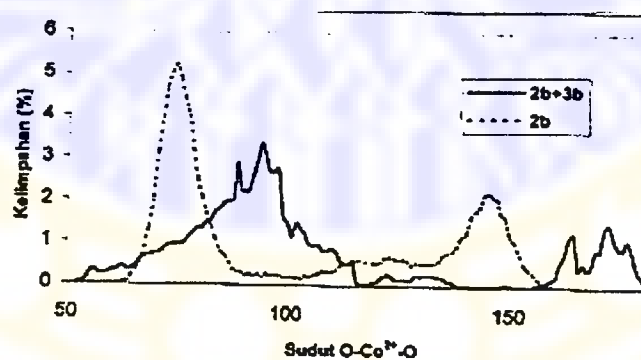




Gambar 2.6 Distribusi energi interaksi pasangan sistem  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  pada kulit hidrasi kedua. (Arindah, 2000)



Gambar 2.7 Distribusi angka solvasi pada kulit solvasi pertama dan kedua sistem  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  dari hasil simulasi *Monte Carlo*. (Denny, K., 2001)



Gambar 2.8 Distribusi sudut ikat  $\text{O-Co}^{2+}$ - $\text{O}$ . (Ethica, 2002)

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di rumah peneliti, Jl. Tambak Wedi Baru XVII no. 74 Surabaya.

#### 3.2 Alat dan Bahan Penelitian

##### 3.2.1 Alat Penelitian

Penelitian ini merupakan penelitian bidang kimia komputasi yang keseluruhan pekerjaannya dilakukan menggunakan perangkat keras (*hardware*) dan perangkat lunak (*software*) komputer.

##### 3.2.1.1 Perangkat Keras

Spesifikasi perangkat keras komputer yang digunakan adalah *Personal Computer* (PC) dengan spesifikasi : CPU Pentium 166 dengan memori 128 MB dan hard disk 10 GB.

##### 3.2.1.2 Perangkat Lunak

Perangkat lunak atau *software* yang digunakan tergantung pada langkah prosedur penelitian, yaitu:

1. *MC (Monte Carlo) Simulation L.1.2* (Rode dan Heinzle, 1995), digunakan untuk simulasi MC dengan melakukan modifikasi sesuai dengan potensial pasangan sistem  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ .

2. Program *MC Simulation Analyzing* (Texler, 1995) yang termodifikasi, dijalankan untuk evaluasi hasil simulasi *Monte Carlo*.
3. Linux Mandrake ver. 10.0 *Operating Sistem*.
4. Subroutin program *MC Simulation* yang terdiri dari:
  - File s.f, sebagai program utama.
  - File STEP.f, untuk menghasilkan konfigurasi dalam simulasi.
  - File RDVUP.f, menghasilkan *Update Density Radial Vector*, RDV dan RDF.
  - File CIL, untuk menghitung potensial interaksi sistem badan dua.
  - File MC99 yang merupakan file hasil kompilasi dari program MC99.

### 3.2.2 Bahan Penelitian

Untuk melakukan simulasi MC dibutuhkan fungsi potensial antar komponen dalam sistem, dalam hal ini interaksi  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ . Dalam penelitian ini hanya digunakan fungsi potensial yang menggambarkan interaksi pasangan yang terlibat dalam simulasi ini adalah  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  dan  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_3$ .

Potensial pasangan  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  menggunakan potensial pasangan yang disusun oleh Schwenk (2004) dengan bentuk sebagai berikut :

$$\Delta E_{2b} = A.r^{-4} + B.r^{-6} + C.r^{-9} + D.r^{-12} \quad (3.1)$$

$A$ ,  $B$ ,  $C$ , dan  $D$  adalah konstanta yang diberikan pada tabel 3.1, dan  $r$  merupakan jarak atom.



Tabel 3.1 Konstanta dari potensial pasangan  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ .

| Atom | A             | B             | C             | D              |
|------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| N    | -3435,6917013 | 12532,7930905 | 16877,8015380 | -10043,1674356 |
| H    | 68,4901091    | 593,3547056   | -1152,0878537 | 608,7355441    |

Komponen potensial pasangan  $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$  diambil dari penelitian yang dilakukan oleh Hannongbua *et al.*(1988). Interaksi coulomb yang disumbangkan oleh fungsi potensial Lennard-Jones, fungsi potensial Morse dan fungsi potensial Born-Mayer ditambahkan masing-masing pada interaksi antara dua atom nitrogen, atom nitrogen dan hidrogen, dan dua atom hidrogen. Bentuk fungsi tersebut adalah sebagai berikut :

$$V_{\text{NN}}(r) = 213,74r^{-1} + 802340,66r^{-12} - 195,88r^{-6}$$

$$V_{\text{NH}}(r) = -71,24r^{-1} + 0,15007\{\exp[-4,6(r-2,4)] - 0,003\exp[-2,3(r-2,4)]\}$$

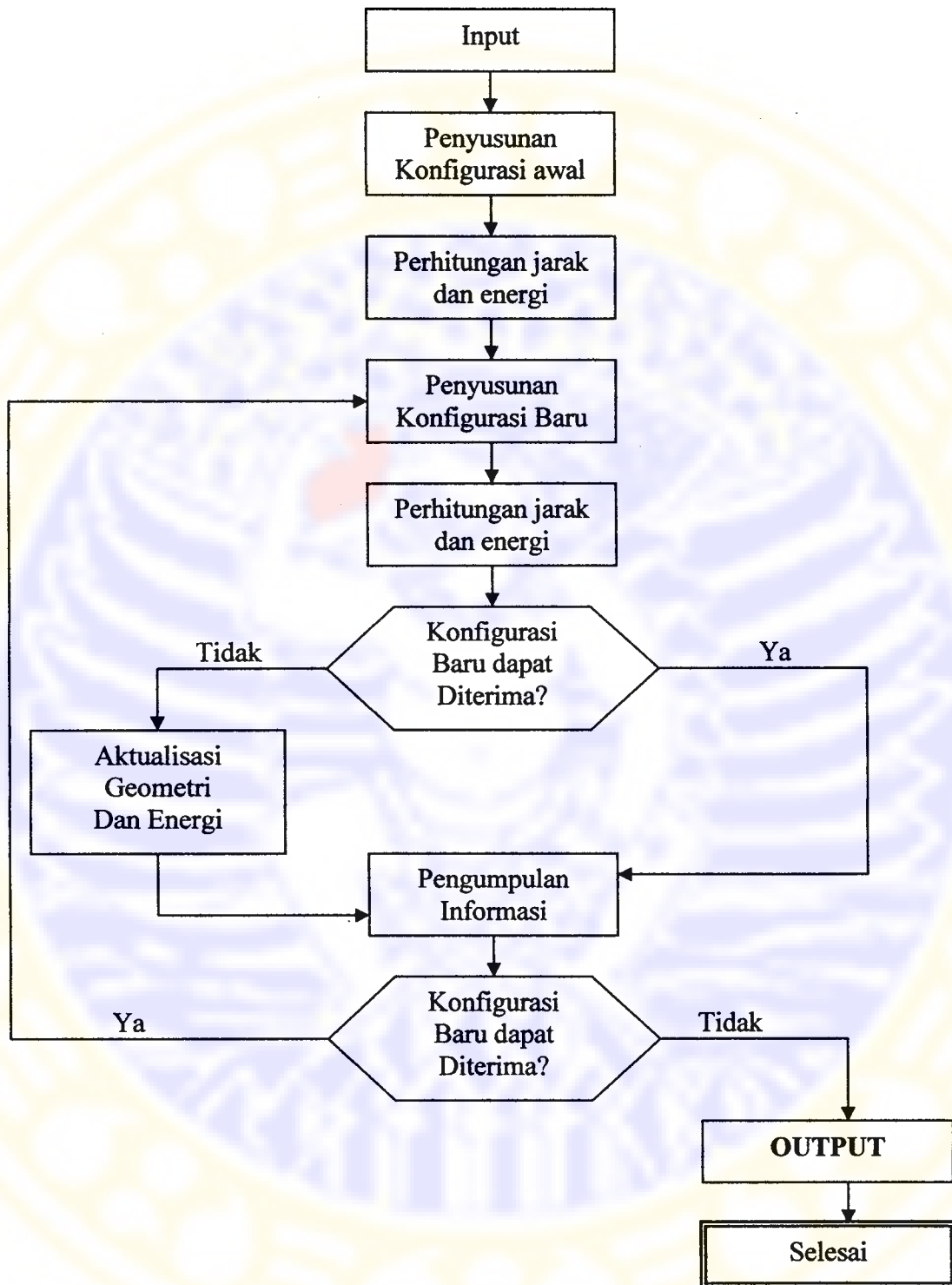
$$V_{\text{HH}}(r) = 23,75r^{-1} + 700,32\exp(-3,7r) \quad (3.2)$$

Energi dalam satuan kkal mol<sup>-1</sup> dan jarak dalam satuan Å.

### 3.3 Prosedur Penelitian

#### 3.3.1 Diagram Alir Simulasi *Monte Carlo*

Diagram alir simulasi *Monte Carlo* dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:



Gambar 3.1 Diagram alir program simulasi *Monte Carlo* yang disederhanakan

### 3.3.2 Langkah-Langkah Simulasi *Monte Carlo*

Melakukan simulasi *Monte Carlo* dengan langkah:

1. Buat direktori kerja masing-masing yaitu untuk proses inisiasi, pemanasan, pendinginan dan sampling yaitu dengan perintah :
  - mkdir\_/home/taufiq/runMC/initial ↵.
  - mkdir\_/home/taufiq/runMC/heating ↵.
  - mkdir\_/home/taufiq/runMC/cooling ↵.
  - mkdir\_/home/taufiq/runMC/sampling ↵.
2. Pemilihan kotak simulasi MC, dimana pada simulasi ini disiapkan kondisi kotak simulasi sebagai berikut :
  - a. Macam sistem : 1 ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan 215 molekul amoniak.
  - b. Simulasi pada suhu 293,16 K, densitas amoniak 0,682 g/mL.
  - c. Panjang sisi kotak simulasi : 20,85464 Å.
  - d. Jumlah konfigurasi untuk pencapaian kesetimbangan : 3.000.000 konfigurasi.
  - e. Jumlah konfigurasi untuk pengujian kesetimbangan dengan pemanasan (773,16 K) : 1.000.000 konfigurasi.
  - f. Jumlah konfigurasi untuk pencapaian kesetimbangan kembali : 3.000.000 konfigurasi.
  - g. Jumlah konfigurasi untuk evaluasi data struktur : 3.000.000 konfigurasi.
  - h. Potensial pasangan  $\text{NH}_3\text{-NH}_3 = \text{Hannongbua et al., 1988}$ .
  - i. Potensial pasangan  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3 = \text{Schwenk, 2004}$ .

3. Persiapan input dan *running* awal yaitu dengan menyiapkan file input, antara lain dengan :

- a. Melakukan modifikasi file SuSi.in yaitu membuat sistem simulasi yang berisi 216 spesies yaitu 1 ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan 215 molekul  $\text{NH}_3$ , temperatur sistem (293,16 K), densitas sistem ( $0,682 \text{ g cm}^{-3}$ ).
- b. Melakukan modifikasi file s.f, yaitu SSN(ISPE1)='M(+n)' diganti  $\text{Ni}(++)$  dan AMW(ISPE1)=65,38 diganti  $\text{BM}_{\text{Ni}(++)}=58,69$ .
- c. Melakukan modifikasi file STEP.f untuk badan 2. Nomor spesies 7 adalah untuk  $\text{Cu}^{2+}$  diubah ke  $\text{Ni}^{2+}$  menjadi 2.
- d. Melakukan modifikasi file RDVUP.f.
- e. Melakukan modifikasi file CIL, dengan memasukkan persamaan potensial pasangan untuk sistem Ni- $\text{NH}_3$  dan  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_3$ .
- f. Mengkompile program MC99 dengan perintah : make ↵ hasil kompilasi adalah file MC99.

4. Uji kesetimbangan konfigurasi :

- a. Proses inisiasi : isi direktori kerja initial dengan file SuSi.in dan MC99, jalankan simulasi dengan perintah : ./MC99 ↵, setelah mencapai kesetimbangan awal, buka file SuSi.in dan ubah RSC=0 menjadi RSC=1, dan jalankan lagi simulasi dengan perintah : ./MC99 ↵.
- b. Proses pemanasan : isi direktori kerja heating dengan file SuSi.in, MC99 dan Start.Config dari direktori kerja initial, buka file SuSi.in dan ubah suhu dari 293,16 K menjadi 773,16 K, dan

MAXCON=3000000 menjadi MAXCON=1000000, jalankan lagi simulasi dengan perintah : `./MC99 ↵`.

- c. Proses pendinginan : isi direktori kerja cooling dengan file SuSi.in, MC99 dan Start.Config dari direktori kerja heating, buka file SuSi.in dan ubah suhu dari 773,16 K menjadi 293,16 K, dan MAXCON=1000000 menjadi MAXCON=3000000, jalankan lagi simulasi dengan perintah : `./MC99 ↵`.

5. Sampling :

- Isi direktori kerja sampling dengan file SuSi.in, MC99 dan Start.Config dari direktori kerja cooling.
- Buka file SuSi.in dan ubah RRARC=0,5 menjadi RRARC=0,0 dan WHIS=0 menjadi WHIS=2.
- Jalankan lagi simulasi dengan perintah : `./MC99 ↵`.

6. Pembuatan grafik *output* simulasi MC terdiri dari grafik :

- a. Fluktuasi energi sistem selama pencapaian kesetimbangan meliputi energi inisiasi, pemanasan dan pendinginan dari file Energies.2b.
- b. Penampakan energi sistem selama smpling dari file Energies.2b.
- c. RDF  $\text{Ni}^{2+}$ -N,  $\text{Ni}^{2+}$ -H, N-N, N-H dan H-H beserta nilai integrasinya.

### 3.3.3 Langkah-Langkah Analisis *Monte Carlo*

Hasil simulasi dianalisis dengan menggunakan program *MC Simulation Analyzing* (file *distrimcku3bsqn.c*) yang termodifikasi sesuai dengan sistem, yaitu dengan penyesuaian jumlah spesies (satu ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan 215 molekul  $\text{NH}_3$ ), dan persamaan fungsi potensial pasangan yang terlibat ( $\text{Ni}^{2+}\text{NH}_3$  dan  $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ ).

Penyesuaian tersebut antara lain :

- Ganti `#define NR_NH3=0` menjadi `#define NR_NH3=215`.
- Ganti `#define NR_Cu=0` menjadi `#define NR_Cu=1`.
- Ganti `#define evcd_1_Cu_NH3=0` menjadi `#define evcd_1_Cu_NH3=1`.
- Ganti `#define evcd_2_Cu_NH3=0` menjadi `#define evcd_2_Cu_NH3=1`.
- Ganti `#define evad_1_NH3_Cu_NH3=0` menjadi `#define evad_1_NH3_Cu_NH3=1`.
- Ganti `#define evad_2_NH3_Cu_NH3=0` menjadi `#define evad_2_NH3_Cu_NH3=1`.
- Ganti `#define eve2_1_NH3_NH3=0` menjadi `#define eve2_1_NH3_NH3=1`.
- Ganti `#define eve2_2_NH3_NH3=0` menjadi `#define eve2_2_NH3_NH3=1`.
- Ganti `#define eve2_1_NH3_Cu=0` menjadi `#define eve2_1_NH3_Cu=1`.

- Ganti `#define eve2_2_NH3_Cu=0` menjadi `#define eve2_2_NH3_Cu=1`.
- Ganti `#define evec2_1_Cu=0` menjadi `#define evec2_1_Cu=1`.
- Ganti `#define r1_NH3_NH3=0,0` menjadi `#define r1_NH3_NH3=4,91` (sesuai dengan data simulasi RDF N-N pada kulit pertama).
- Ganti `#define r1_NH3_Cu=0,0` menjadi `#define r1_NH3_Cu=3,01` (sesuai dengan data simulasi RDF Ni<sup>2+</sup>-N pada kulit pertama).
- Ganti `#define r2_NH3_NH3=0,0` menjadi `#define r2_NH3_NH3=8,08` (sesuai dengan data simulasi RDF N-N pada kulit kedua).
- Ganti `#define r2_NH3_Cu=0,0` menjadi `#define r2_NH3_Cu=5,18` (sesuai dengan data simulasi RDF Ni<sup>2+</sup>-N pada kulit kedua).
- Ganti `#define M_Cu=65,38` (berat molekul Cu<sup>2+</sup>) menjadi `#define M_Cu=58,69` (sesuai dengan berat molekul Ni<sup>2+</sup>).
- Masukkan persamaan potensial pasangan Ni<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> = Schwenk, 2004.
- Mengkompilasi file `distrimcku3bsqn.c` dengan perintah : `cc -lm distrimcku3bsqn.c -o DIS341.5 -l`, hasil kompilasi adalah file `DIS341.5`.
- Jalankan program dengan perintah : `./DIS341.5 -l`.

Analisis hasil simulasi menghasilkan:

- Fungsi distribusi radial dari Ni-NH<sub>3</sub> merupakan fungsi yang menyatakan kebolehjadian ditemukannya atom yang mengelilingi atom pusat dalam ruang *spheris*;

- Fungsi distribusi energi interaksi pasangan  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  merupakan fungsi yang menyatakan energi interaksi antara atom pusat dengan atom yang mengelilingi;
- Fungsi distribusi sudut ikatan  $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  merupakan fungsi yang menyatakan posisi antara atom yang satu dengan atom yang lain yang mengelilingi atom pusat;
- Fungsi distribusi angka solvasi  $\text{Ni}^{2+}$  dalam  $\text{NH}_3$  merupakan fungsi yang menyatakan jumlah atom yang dapat diikat oleh atom pusat.



## BAB IV

### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

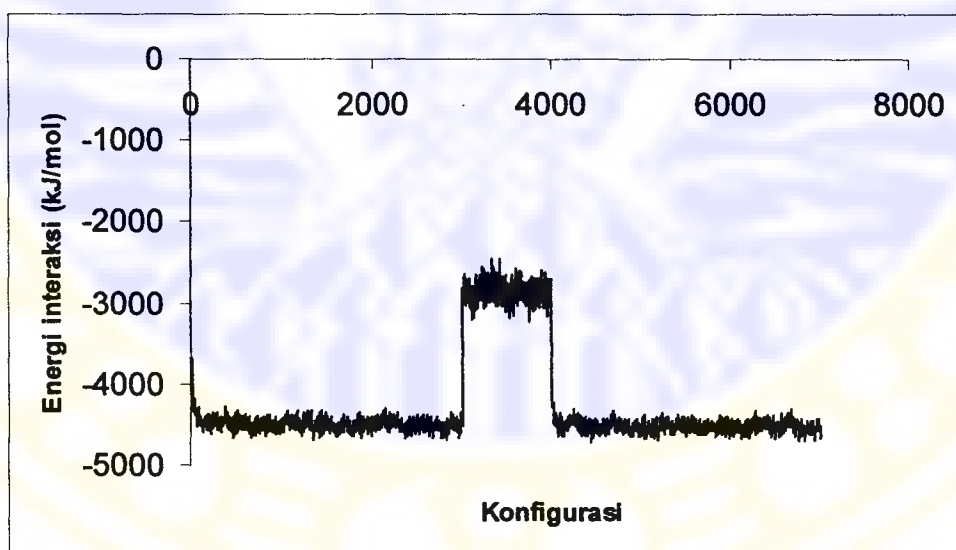
#### 4.1 Simulasi *Monte Carlo* Sistem $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$

Simulasi komputer dengan menggunakan metoda *Monte Carlo* telah dilakukan terhadap sistem yang berisi 216 spesies, yaitu satu ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan 215  $\text{NH}_3$ . Dalam hal ini  $\text{NH}_3$  dibuat berjumlah jauh lebih banyak dari  $\text{Ni}^{2+}$  supaya kondisi ensambel kanonis dapat tercapai, yaitu apabila ion  $\text{Ni}^{2+}$  dapat bergerak bebas keluar masuk kotak simulasi dengan kondisi N,V dan T tetap. Selain itu, beberapa lapis kulit solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  diharapkan dapat tampak jelas apabila jumlah molekul amoniak dalam kotak simulasi cukup banyak. Simulasi dilakukan pada temperatur 293,16 K dengan menggunakan fungsi potensial pasangan  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  (Schwenk, 2004) dan  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_3$  (Hannongbua *et al.*, 1988). Panjang kotak berulang sebesar 20.855 Å, didasarkan pada kerapatan  $\text{NH}_3$  pada temperatur 240 K yaitu sebesar 0,6820 g cm<sup>-3</sup>.

Simulasi struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak cair dilakukan dengan dasar metoda *Monte Carlo* Metropolis dengan menggunakan konfigurasi awal bersifat acak untuk sistem  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ . Simulasi diawali dengan membuat konfigurasi sistem  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  setimbang. Untuk mencapai tahap setimbang dilakukan beberapa tahap simulasi. Pengecekan kesetimbangan sistem dilakukan dengan memeriksa energi sistem setiap 1000 kali tahapan simulasi. Parameter yang digunakan untuk pengujian kesetimbangan adalah energi sistem, suatu sistem akan mencapai kondisi setimbang bila energi sistemnya mencapai nilai

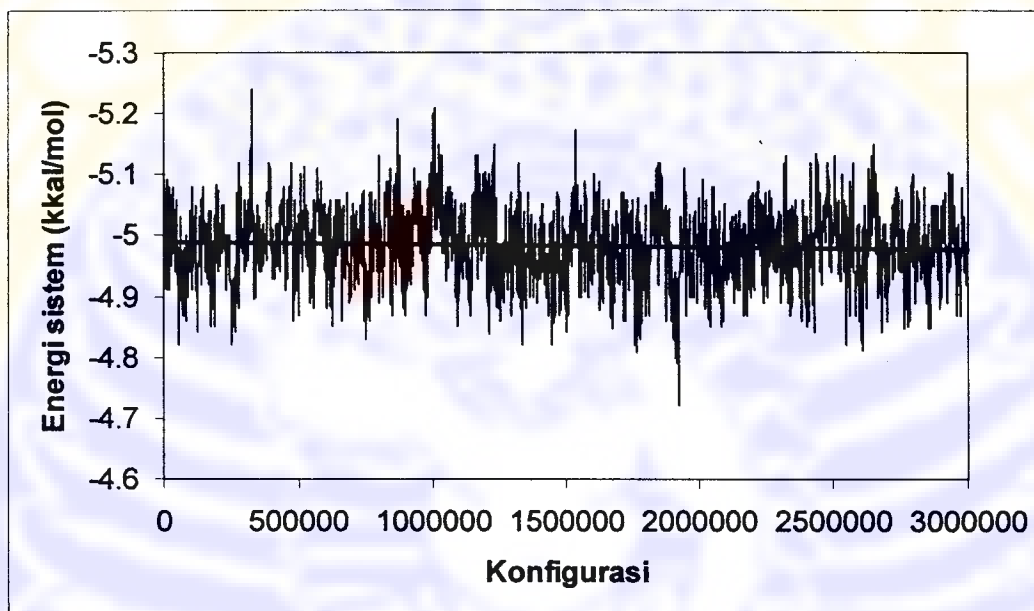
yang relatif konstan. Hasil pemeriksaan setiap 1000 tahapan simulasi dicatat dan dibuat grafik energi sistem lawan tahapan simulasi atau konfigurasi simulasi. Kesetimbangan dari keadaan bagian akhir tahap simulasi, dengan memeriksa apakah energinya sudah relatif konstan.

Kualitas kesetimbangan yang diperoleh diuji dengan pemanasan sampai temperatur 773,16 K, kemudian didinginkan kembali sampai temperatur 293,16 K. Setelah pendinginan, dilakukan pencapaian kesetimbangan lagi, yang diperoleh setelah 3.000.000 tahapan simulasi. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kesetimbang tidak jauh berbeda dengan kondisi sebelum proses pemanasan dan pendinginan, sehingga pengambilan sampel sudah layak dilakukan. Gambar 4.1 menunjukkan fluktuasi energi selama pencapaian kesetimbangan meliputi kesetimbangan awal, proses pemanasan dan pendinginan serta pencapaian kesetimbangan baru.



Gambar 4.1 Fluktuasi energi sistem selama pencapaian kesetimbangan, meliputi energi kesetimbangan awal, pemanasan dan pendinginan, serta pencapaian kesetimbangan baru

Pengambilan sampel dilakukan untuk memperoleh data struktur hasil simulasi. Jumlah konfigurasi yang digunakan untuk pengambilan sampel adalah 3.000.000 konfigurasi. Energi sistem selama pengambilan sampel disajikan pada gambar 4.2.



Gambar 4.2 Penampakan energi sistem  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  selama pengambilan sampel

Gambar 4.2 menunjukkan bahwa perubahan energi sistem tidak banyak berfluktuasi sehingga sistem telah setimbang. Data struktur yang diperoleh diharapkan dapat mewakili kondisi sistem yang sebenarnya.

#### 4.2 Analisis Struktur Sistem $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$

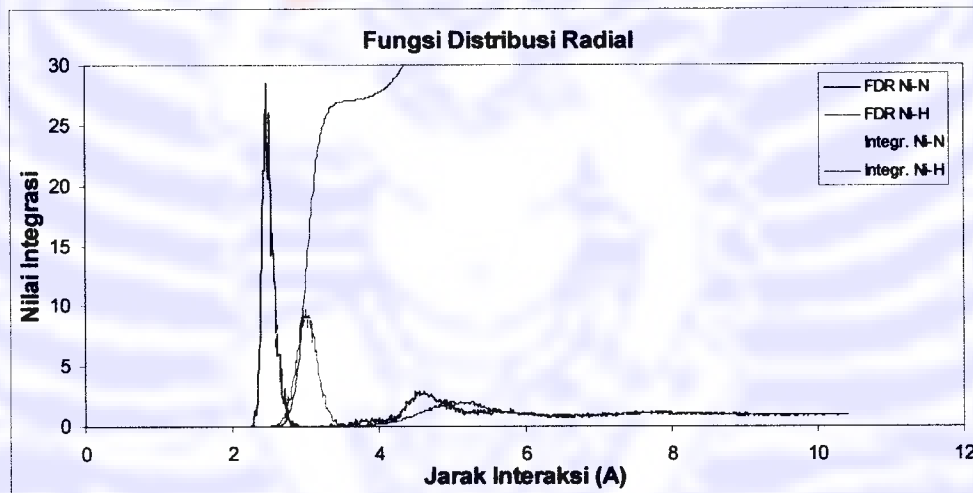
Dari hasil simulasi *Monte Carlo* sistem  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  diperoleh penjelasan tentang tata letak molekul amoniak di sekitar ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Sifat struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  akan dianalisis dengan meneliti fungsi distribusi radial, distribusi angka solvasi, energi interaksi pasangan dan sudut ikatannya.

Dari hasil simulasi diperoleh distribusi radial Ni-N, angka solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$ , energi pasangan  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  dan sudut  $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ . Fungsi distribusi radial (FDR) untuk Ni-N dan Ni-H beserta jumlah integrasi fungsi dapat dilihat pada gambar 4.3, sedangkan nilai karakteristik hasil simulasi *Monte Carlo* dapat dilihat pada tabel 4.1.

Tabel 4.1 Nilai karakteristik fungsi distribusi radial  $g_{\alpha\beta}(r)$  untuk sistem  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$

| $\alpha$ | $\beta$ | $r_{M1}$ | $r_{m1}$ | $n_{\alpha\beta}(m1)$ | $r_{M2}$ | $r_{m2}$ | $n_{\alpha\beta}(m2)$ |
|----------|---------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|
| Ni       | N       | 2,460    | 3,012    | 8,998                 | 4,608    | 5,184    | 15,097                |
| Ni       | H       | 2,988    | 3,672    | 27,097                | 5,100    | 6,204    | 94,742                |

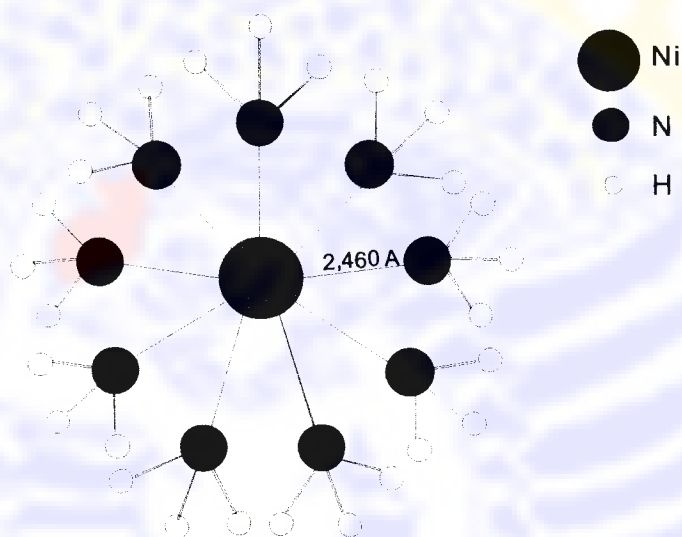
Keterangan :  $r_{M1}$ ,  $r_{M2}$  dan  $r_{m1}$ ,  $r_{m2}$  adalah jarak satuan Å, pada saat  $g_{\alpha\beta}(r)$  mempunyai nilai maksimum pertama dan kedua serta nilai minimum pertama dan kedua.  $n_{\alpha\beta}(m1)$  dan  $n_{\alpha\beta}(m2)$  adalah bilangan integrasi yang menggambarkan jumlah molekul  $\text{NH}_3$  yang mensolvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$



Gambar 4.3 Fungsi distribusi radial Ni-N dan Ni-H beserta nilai integrasinya dari hasil simulasi *Monte Carlo* sistem  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$

Pada gambar 4.3, daerah solvasi pertama ion  $\text{Ni}^{2+}$  diwakili oleh puncak pertama dari fungsi radial Ni-N yang berpusat pada 2,460 Å, yang berarti jarak antara ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan atom N dari molekul  $\text{NH}_3$  sebesar 2,460 Å. Nilai tersebut merupakan jarak Ni-N yang paling banyak persentasenya dalam simulasi, sehingga menunjukkan jarak Ni-N yang paling mungkin terdapat di dalam sistem  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ . Jumlah bilangan solvasi rata-rata untuk kulit solvasi pertama ditunjukkan oleh jumlah atom N dari FDR Ni-N, yaitu sebesar 8,998, atau dengan

kata lain jumlah molekul  $\text{NH}_3$  yang mengelilingi  $\text{Ni}^{2+}$  sekitar 9 buah. Besarnya bilangan solvasi ini dihitung dari integrasi fungsi distribusi radial sampai dengan jarak minimum pertama, 3,012 Å (tabel 4.1). Puncak tajam yang ditunjukkan oleh FDR Ni-N menunjukkan kekakuan struktur  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_9]^{2+}$ , yang berarti bahwa pertukaran ligan dari kulit solvasi pertama dan kedua berjalan lambat. Gambaran struktur kulit solvasi pertama ion  $\text{Ni}^{2+}$  secara dua dimensi disajikan pada gambar 4.4.



Gambar 4.4 Proyeksi dua dimensi struktur solvasi kulit pertama ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak cair hasil simulasi *Monte Carlo*

Jarak antara ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan atom N hasil simulasi ini 0,37 Å lebih panjang dari jarak optimum hasil perhitungan *ab initio* untuk interaksi  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  yang bernilai 2,09 Å (Rochman, 2003). Perpanjangan sebesar 0,37 Å ini kemungkinan disebabkan oleh banyaknya jumlah molekul amoniak di sekitar ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Pada hasil simulasi, molekul amoniak yang mengelilingi ion  $\text{Ni}^{2+}$  adalah 9, sedangkan pada perhitungan *ab initio* jarak optimum  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  diperoleh dari interaksi satu molekul amoniak dengan satu ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Fenomena perpanjangan jarak Ni-N pada

hasil simulasi ini disebabkan karena kebutuhan ruang lebih besar untuk mengakomodasikan 9 molekul amoniak disekitar ion  $\text{Ni}^{2+}$ .

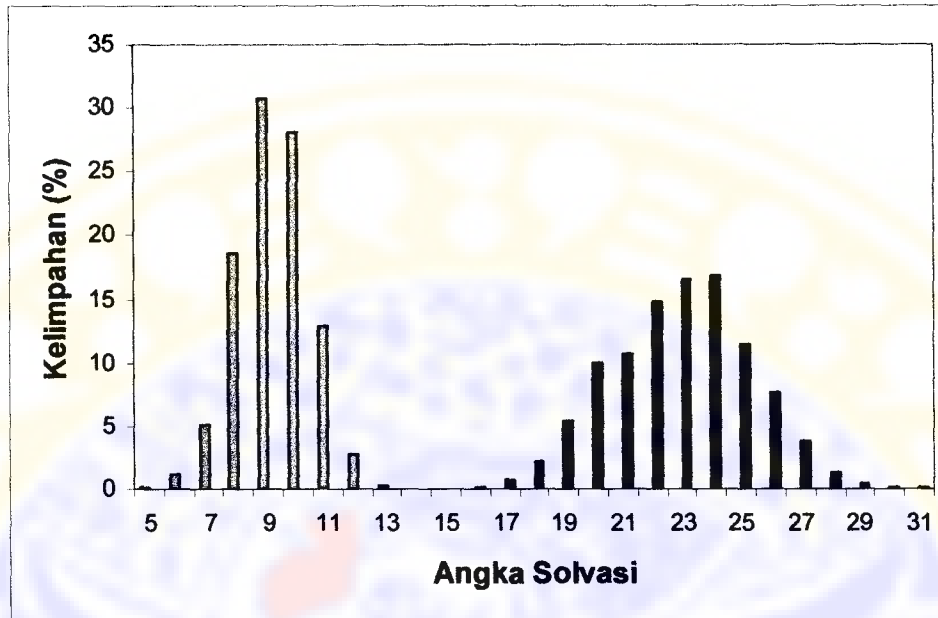
Pada jarak 2,988 Å kurva fungsi distribusi radial dari Ni-H (gambar 4.3) mencapai nilai maksimum pertama dan turun sampai nilai minimumnya pada jarak 3,672 Å. Puncak ini menunjukkan posisi atom H dari  $\text{NH}_3$  pada kulit solvasi pertama ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Besarnya nilai integrasi FDR Ni-H yang dimulai dari jarak 2,988 Å sampai 3,672 Å sebesar 27,097, ini berarti jumlah atom H yang mengelilingi ion  $\text{Ni}^{2+}$  sebesar 27,097. Dalam molekul amoniak, satu atom nitrogen mengikat tiga buah atom hidrogen, maka seharusnya ada 27 buah atom hidrogen yang mengelilingi ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada kulit solvasi pertama, seperti yang tergambar pada gambar 4.4. walaupun relatif kecil (0,097), kelebihan jumlah molekul amoniak pada kulit solvasi pertama menunjukkan kemungkinan pertukaran molekul amoniak antar kulit solvasi yang ditunjukkan oleh puncak-puncak kecil antara puncak pertama dan kedua pada distribusi radial Ni-N. Asumsi adanya pertukaran molekul amoniak ini menunjukkan tarikan  $\text{Ni}^{2+}$  tidak hanya memberikan pengaruh pada kulit pertama tetapi juga berpengaruh pada kulit solvasi kedua.

Pada tabel 4.1 terlihat bahwa nilai integrasi maksimum kedua fungsi distribusi radial Ni-N adalah 15,097. Nilai ini menunjukkan jumlah atom nitrogen lapis kedua (solvasi kedua) dengan jarak 4,608 Å diukur dari ion pusat  $\text{Ni}^{2+}$ . Secara teoritis jumlah molekul amoniak pada kulit solvasi kedua sebanyak 27 buah, sesuai dengan jumlah atom hidrogen pada kulit solvasi pertama. Asumsi ini didasarkan pada gambaran ideal struktur solvasi, yaitu setiap atom hidrogen pada

kulit solvasi pertama akan berikatan dengan atom N dari amoniak pada kulit solvasi kedua. Besarnya jumlah atom N pada kulit solvasi kedua menunjukkan adanya interaksi lain yang mempengaruhi kulit solvasi kedua selain ikatan hidrogen. Adanya puncak-puncak kecil pada distribusi radial Ni-N menunjukkan adanya tarikan yang diakibatkan oleh kekuatan ion pusat terhadap molekul amoniak pada kulit solvasi kedua. Bentuk FDR dari Ni-N pada daerah solvasi kedua yang landai menunjukkan bahwa distribusi molekul amoniak sangat lebar, yang berarti bahwa sel solvasi kedua tidak rigid.

Pada gambar 4.3 terlihat puncak pertama kurva distribusi radial Ni-H tidak tumpang tindih dengan puncak pertama fungsi distribusi radial Ni-N dan puncak pertama dari FDR Ni-H terjadi pada jarak yang lebih panjang dari puncak pertama dari FDR Ni-N. Fenomena ini menunjukkan bahwa solvasi pada kulit pertama mempunyai struktur yang tetap dengan atom nitrogen mengarah ke ion  $Ni^{2+}$ . Hal ini sesuai dengan fakta empiris bahwa atom nitrogen pada  $NH_3$  merupakan pusat muatan negatif akibat keelektronegatifitasnya yang lebih besar daripada atom hidrogen. Interaksi yang efektif terjadi antara atom N dari  $NH_3$  dengan ion  $Ni^{2+}$  yang bermuatan positif.

Distribusi angka solvasi dari hasil simulasi ditunjukkan oleh gambar 4.5. Hasil simulasi ini menunjukkan bahwa terdapat dua kulit solvasi yang melingkupi ion  $Ni^{2+}$ , yaitu kulit solvasi pertama dan kulit solvasi kedua. Pada kulit solvasi pertama, angka solvasi menunjukkan angka 9 dengan kelimpahan maksimum sebesar 30,79 %, sedangkan pada solvasi kulit kedua menunjukkan angka 24 dengan kelimpahan maksimum sebesar 16,86 %.



Gambar 4.5 Distribusi angka solvasi pada kulit solvasi pertama dan kedua sistem  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  dari hasil simulasi *Monte Carlo*

Pada gambar 4.5 terlihat bahwa pada kulit solvasi pertama selain angka 9 (30,79 %) terdapat juga angka 8 (18,56 %) dan 10 (28,16 %). Hal ini menunjukkan adanya kebolehjadian ion  $\text{Ni}^{2+}$  tersolvasi oleh 8 atau 10 molekul amoniak. Pada kulit solvasi kedua, jumlah molekul  $\text{NH}_3$  yang mengelilingi ion  $\text{Ni}^{2+}$  rata-rata sebanyak 24 molekul, dengan persentase sebesar 16,86 %. Selain angka 24 terdapat juga angka 18 (2,13 %), 19 (5,36 %), 20 (9,90 %), 21 (10,70 %), 22 (14,83 %), 23 (16,53 %), 25 (11,40 %), 26 (7,56 %), 27 (3,87 %), 28 (1,27 %), 29 (0,43 %), 30 (0,17 %), dan 31 (0,10 %).

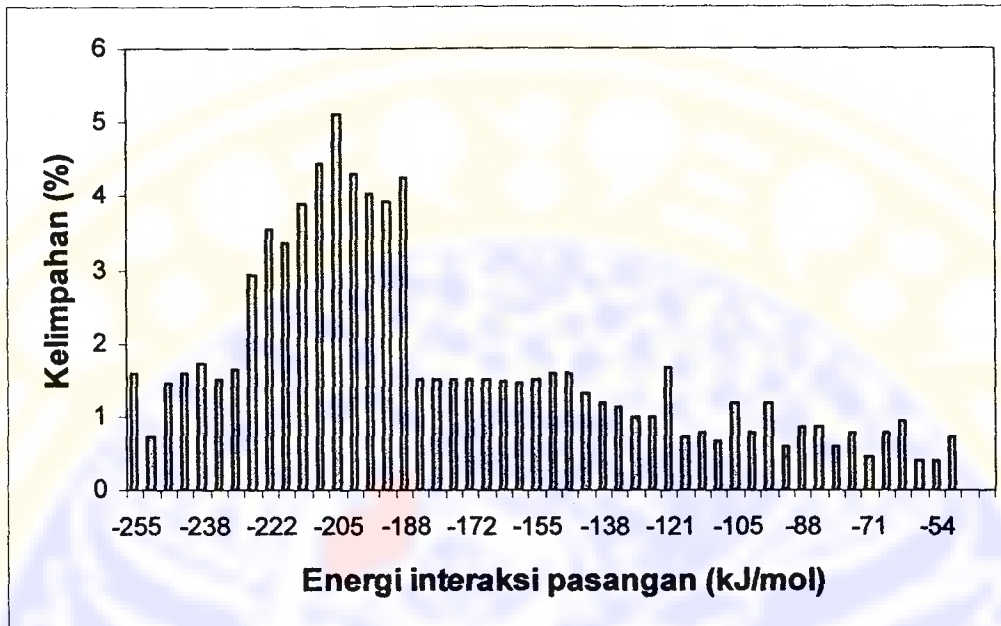
Besarnya persebaran jumlah molekul  $\text{NH}_3$  pada kulit solvasi kedua menunjukkan bahwa struktur solvasi kedua ion  $\text{Ni}^{2+}$  tidak bisa ditentukan secara tepat, tetapi dalam jangkauan yang lebar. Hal ini disebabkan karena dalam simulasi *Monte Carlo* pada penelitian ini potensial pasangan yang digunakan



untuk mewakili interaksi, baik pada kulit solvasi pertama maupun kedua, adalah potensial pasangan  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  sedangkan interaksi yang sesungguhnya terjadi pada kulit solvasi kedua merupakan interaksi antar ion kompleks  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_9]^{2+}$  dengan molekul amoniak, bukan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan molekul amoniak, sehingga dalam hal ini penggunaan potensial pasangan  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  untuk menggambarkan interaksi pada kulit solvasi kedua kurang tepat. Apabila dikehendaki penggambaran struktur solvasi kedua dengan tepat maka perlu disusun potensial pasangan untuk sistem  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_9]^{2+}\text{-NH}_3$ , kemudian dilakukan simulasi *Monte Carlo* tersendiri dengan masukan potensial pasangan tersebut.

Apabila perhitungan *ab initio* maupun simulasi benar adanya (perhitungan struktur kulit solvasi kedua setelah perhitungan struktur kulit pertama), maka jumlah molekul  $\text{NH}_3$  kulit kedua dapat diprediksi tiga kali jumlah molekul  $\text{NH}_3$  pada kulit solvasi pertama. Prediksi di atas didasarkan pada kemampuan molekul amoniak untuk mengadakan ikatan hidrogen.

Distribusi energi pasangan untuk  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  untuk kulit solvasi pertama ditunjukkan pada gambar 4.6 dan kulit solvasi kedua pada gambar 4.7. Energi potensial kulit solvasi pertama berharga -205,016 kJ/mol harga ini 18,758 kJ/mol lebih positif dari hasil energi global minimal pada hasil perhitungan *ab initio* (Rochman, 2003). Hal ini dapat disebabkan pada perhitungan *ab initio* molekul amoniak yang terlibat hanya satu, sedangkan pada simulasi ini yang dilibatkan dalam perhitungan sebanyak 9 molekul amoniak. Dengan semakin banyaknya molekul amoniak yang mengelilingi ion  $\text{Ni}^{2+}$  maka mengakibatkan naiknya energi potensial rerata pasangan.



Gambar 4.6 Distribusi energi interaksi pasangan sistem  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  pada kulit solvasi pertama

Dalam penelitian ini perhitungan potensial intermolekuler hanya menggunakan potensial pasangan, sehingga berkemungkinan mengakibatkan *overestimate*-nya hasil simulasi. Khususnya pada jumlah molekul amoniak yang mengelilingi ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada kulit solvasi pertama, yaitu sebanyak 9 molekul. Sebagai pembandingan digunakan literatur mengenai kristal ion kompleks  $\text{Ni}^{2+}$ , yang menyatakan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak membentuk ion kompleks  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  yang memiliki struktur oktahedral. Dalam hal ini literatur yang digunakan adalah struktur kristal ion kompleks  $\text{Ni}^{2+}$  karena data eksperimen mengenai struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak cair belum tersedia. Perbedaan hasil simulasi dengan data literatur ini kemungkinan disebabkan oleh penggunaan potensial pasangan dua spesies ( $\text{Ni}^{2+}$  dan  $\text{NH}_3$ ), sehingga energi hasil perhitungan *ab initio* potensial pasangan menjadi tinggi (-223,774 kJ/mol), bila dibandingkan dengan energi hasil simulasi yang sebesar 18,758 kJ/mol. Energi potensial

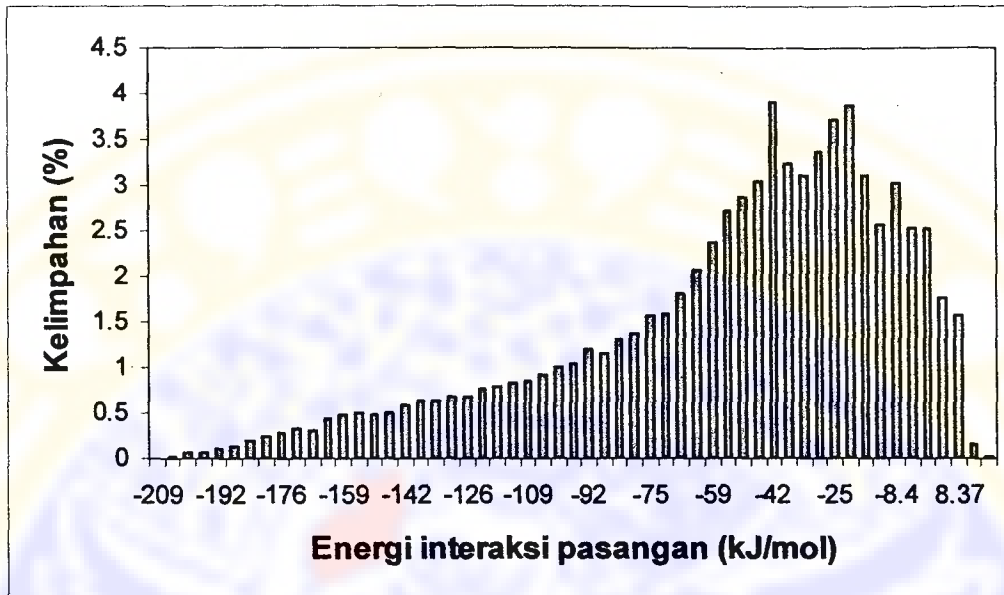
pasangan hasil simulasi yang tinggi ini menyebabkan ion  $\text{Ni}^{2+}$  mempunyai kemampuan yang lebih besar untuk menarik molekul amoniak di sekitarnya (menjadi 9 molekul).

Sebagai optimasi, minimal harus dimasukkan koreksi badan-tiga yang mampu memberikan koreksi terhadap pemakaian potensial pasangan dengan cara memasukkan pengaruh tolakan antar ligan dalam kompleks sehingga pengaruh interaksi nonadivitas diperhitungkan (Texler dan Rode, 1995; Pranowo dan Rode, 1999; Kusumawardani, 2002). Koreksi dilakukan dengan penambahan satu molekul  $\text{NH}_3$  pada sistem potensial pasangan, sehingga potensial intermolekuler digambarkan sebagai interaksi antara  $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ . Dengan masuknya spesies  $\text{NH}_3$  yang kedua maka interaksi tolakan antar spesies  $\text{NH}_3\text{-NH}_3$  diperhitungkan. Perhitungan tolakan  $\text{NH}_3\text{-NH}_3$  menyebabkan menurunnya jumlah molekul amoniak yang mampu ditarik oleh  $\text{Ni}^{2+}$ .

Beberapa peneliti telah mempelajari kesalahan penggunaan potensial pasangan dalam memodelkan interaksi ion dengan pelarut, antara lain untuk sistem  $\text{Cu(II)-NH}_3$  sebesar 30,2% (Pranowo dan Rode, 1999),  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  sebesar 32% (Tongraar *et al.*, 1998),  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  sebesar 17% (Tongraar *et al.*, 1998),  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  sebesar 20% (Tongraar *et al.*, 1998) dan  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  sebesar 20% (Tongraar *et al.*, 1998). Dari data di atas terlihat harga kesalahan potensial pasangan pada solvasi ion divalen jauh lebih besar dibanding solvasi ion monovalen. Hal ini dapat dipahami karena yang berperan dalam menentukan interaksi antar molekul dalam peristiwa solvasi adalah besarnya energi elektrostatik dari ion logam. Semakin tinggi muatan coulombik yang dipancarkan

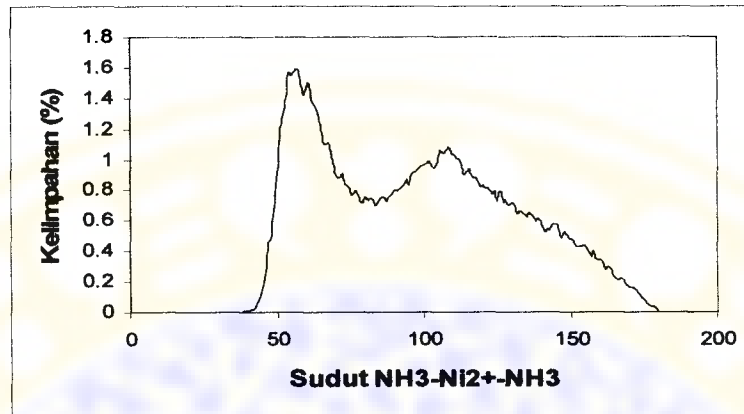
oleh ion logam akan menyebabkan semakin tinggi energi interaksi dengan ligan. Hal ini akan menyebabkan molekul ligan lebih tertarik ke arah ion, dan menimbulkan kenaikan kesalahan jika potensial pasangan digunakan sebagai satu-satunya model interaksi antar molekul dalam sistem solvasi. Perhitungan estimasi kesalahan penggunaan potensial pasangan dalam penelitian ini juga dilakukan secara terpisah oleh peneliti lain.

Pada kulit solvasi kedua energi potensial pasangan sebesar  $-41,84$  kJ/mol (gambar 4.7). Hasil ini menunjukkan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan molekul amoniak pada kulit solvasi kedua sangat lemah bila dibanding dengan interaksi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan molekul amoniak pada kulit solvasi pertama. Dengan kata lain molekul amoniak pada kulit solvasi kedua lebih mudah mengalami perubahan struktur dibandingkan molekul amoniak pada kulit solvasi pertama. Apabila dibandingkan energi ikatan hidrogen untuk amoniak yang sebesar  $18$  kJ/mol, nilai rerata energi interaksi pasangan pada kulit solvasi kedua lebih tinggi. Fakta ini menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi pada kulit solvasi kedua tidak hanya ikatan hidrogen antara molekul amoniak kulit solvasi pertama dengan molekul amoniak kulit solvasi kedua tetapi juga adanya interaksi ionik dari ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan molekul polar  $\text{NH}_3$ .



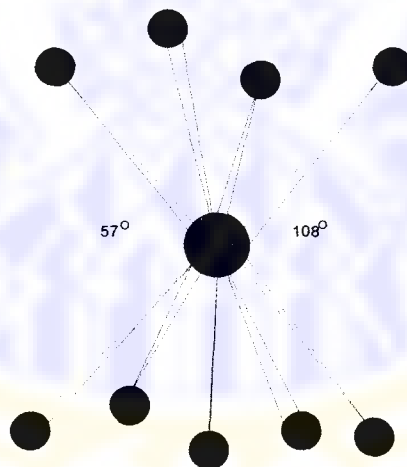
Gambar 4.7 Distribusi energi interaksi pasangan sistem Ni<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> pada kulit solvasi kedua

Selain distribusi radial dan distribusi energi potensial pasangan, struktur solvasi ion Ni<sup>2+</sup> di dalam amoniak juga diterangkan dengan distribusi sudut ikatan NH<sub>3</sub>-Ni<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>, atau lebih tepat sudut ikatan antara N-Ni<sup>2+</sup>-N. Hasil simulasi untuk distribusi ikatan NH<sub>3</sub>-Ni<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> ada dua kulit solvasi, tetapi untuk kulit kedua tidak digunakan karena struktur solvasi yang akan dicari hanya pada kulit pertama. Distribusi sudut ikatan NH<sub>3</sub>-Ni<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> untuk kulit solvasi pertama ditunjukkan pada gambar 4.8.



Gambar 4.8 Distribusi sudut ikatan sistem  $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  pada kulit solvasi pertama

Pada gambar 4.8 puncak pertama terpusat pada sudut  $57^\circ$  dan puncak kedua terpusat pada sudut  $108^\circ$ . Intensitas sudut  $57^\circ$  yang lebih tinggi jika dibandingkan sudut  $108^\circ$  menunjukkan keberadaan struktur  $\text{Ni}^{2+}$  tersolvasi dengan sudut ikatan  $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  sebesar  $57^\circ$  lebih banyak dibandingkan dengan sudut  $108^\circ$ . Berdasarkan angka solvasi dan data sudut ikatan  $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  di atas, maka bentuk struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak adalah *tricapped trigonal prism* dan dapat diilustrasikan dalam perspektif 3 dimensi oleh gambar 4.9



Gambar 4.9 Ilustrasi struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada kulit solvasi pertama dalam perspektif 3 dimensi

## BAB V

### Kesimpulan dan Saran

#### 5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian simulasi *Monte Carlo* sistem  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  dapat diperoleh beberapa kesimpulan :

1. Penggunaan potensial pasangan :  $\Delta E_{2b} = Ar^{-4} + Br^{-6} + Cr^{-9} + Dr^{-12}$  dalam simulasi *Monte Carlo* dapat digunakan untuk memperoleh data struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak. Hasil simulasi menghasilkan fungsi distribusi radial Ni- $\text{NH}_3$ , distribusi angka solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  kulit pertama dan kedua, distribusi energi pasangan  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ , dan distribusi sudut ikatan  $\text{NH}_3$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ .
2. Hasil analisis simulasi Monte Carlo untuk ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam amoniak menunjukkan :
  - a. Struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada kulit solvasi pertama terdapat 9 molekul amoniak di sekeliling ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan jarak Ni-N 2,460 Å.
  - b. Struktur solvasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  pada kulit solvasi kedua terdapat 23 molekul amoniak di sekeliling ion  $\text{Ni}^{2+}$ .
  - c. Berdasarkan data distribusi energi pasangan  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$ , maka didapatkan energi pasangan  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  sebesar -205,016 kJ/mol.
  - d. Berdasarkan data distribusi sudut  $\text{NH}_3$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  pada kulit solvasi pertama diperoleh dua puncak maksimum yaitu  $57^\circ$  dan  $108^\circ$ .

3. Dari distribusi data angka solvasi dan sudut ikatan  $\text{NH}_3\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ , struktur (kulit solvasi pertama) mendekati bentuk *tricapped trigonal prism*.

## 5.2 Saran

Kesalahan yang muncul dalam memprediksi angka solvasi kulit pertama ion  $\text{Ni}^{2+}$  diakibatkan oleh fungsi potensial yang dibentuk kurang mencukupi untuk menggambarkan seluruh interaksi yang ada di dalam sistem  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$ . Perlu dilakukan simulasi sistem  $\text{Ni}^{2+}\text{-NH}_3$  dengan melibatkan paling tidak suku badan-tiga, untuk mengurangi kesalahan dalam perkiraan angka solvasi tersebut.



## DAFTAR PUSTAKA

- Allen, M. P., Tildesley, D. J., 1987, **Computer Simulation of Liquids**, Oxford University Press, Oxford, UK
- Anonim, 1990, **Program RODFIT DEC 3100 Version**, University of Innsbruck, Innsbruck
- Arindah T., 2000, **Penentuan Struktur Solvasi ion Ni<sup>2+</sup> di dalam Air Dengan Metoda Monte Carlo**, Thesis, Gadjah Mada University, Yogyakarta, Indonesia
- Armunanto, R., 2000, **Simulasi Monte Carlo Sistem Co<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O**, Thesis, Gadjah Mada University, Yogyakarta, Indonesia
- Baroroh, H., 2003, **Simulasi Monte Carlo Sistem Zn<sup>2+</sup> dalam Campuran Amoniak-Air**, Thesis, Jurusan Kimia, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Bounds, D.G., 1985, *Mol. Phys.*, 54, 1335
- Camuniti, R., 1982, *Chem. Phys. Lett.*, 88, 275
- Chapela, G. A., Saville, G., Thomson, S. M., Rowlinson, J. S., 1977, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 73, 1133
- Cowan, J. A., 1998, **Metal Activation of Enzymes in Nucleic Acid Biochemistry**, *Chem Rev.*, 98, 1067-1070
- D'Angelo, P., Barone, V., Chillemi, G., Sanna, N., Meyer-Klaucke, W. & Pavel, N. V., 2001, **Hydrogen and Higher Shell Contributions in Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> Aqueous Solutions: an X-ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Study**, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(9): 1958-1967
- Denny, K., 2001, **Penentuan Struktur Solvasi Co (II) dalam Air Metode Simulasi Monte Carlo**, Skripsi, Jurusan Kimia, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Ethica, S. N., 2002, **Simulasi Monte Carlo Co(II) dalam Air Melibatkan Potensial Badan Tiga**, Thesis, Jurusan Kimia, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheesman, J. R., Keith T. A., Peterson, G. A., Montgomery, J. A., Raghayachari, 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., Reploge, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. L., Binkley, J. S., defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. J. P., Head-Gorndon, M., Gonzales, C., Pople, J. a., 1995, **GAUSSIAN 98**, Gaussian Inc., Pittsburgh
- Gilson, H. S. R., Krauss, M., 1998, **Reinterpretation of The Spectra of Hydrated  $\text{Co}^{2+}$ ; An Ab-Initio Study**, *J. Phys. Chem. A*, 102, 6525-6532
- Goodfellow, J. M., 1995, **Computer Modelling in Molecular Biology**, VCH Publishers, New York
- Hannongbua, S., 1988, **On the Solvation of Lithium Ion In Liquid Ammonia: Monte Carlo Simulation with a Three Body Potential**, *Chem. Phys. Lett.*, 188, 663
- Hannongbua, S., Kerdcharoen, T., Rode, B. M., 1992, **Zinc(II) in Liquid Ammonia: Intermolecular Potential Including 3-Body Terms and Monte Carlo Simulation**, *J. Chem. Phys.*, 162, 257
- Hannongbua, S., Rode, B. M., 1997, **The Role of Non-additive Effect in the First Solvation Shell of Na(I) and Mg(II) in Liquid Ammonia: Monte Carlo Studies Including Three Body Correction**, *J. Chem. Phys.*, 106, 6076
- Hehre, W. J., Random, L., Schleyer, P. V. R., Pople, P. A., 1986, **Ab Initio Molecular Orbital Theory**, Wiley, New York
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., 1993, **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 4<sup>th</sup> edition, Harper Collins College Publishers, New York
- Inada, Y., Hayashi, H., Sugimoto, K., Funahashi, S., 1999, **Solvation Structures of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), and Gallium(III), Ions in Methanol, Ethanol, Dymetil Sulfoxide, and Trimethyl Phosphate as Studied by EXAFS and Electronics Spectroscopies**, *J. Phys. Chem.*, 103, 1401-1406
- Inada, Y., Mohammed, A. M., Loeffler H. H., Rode, B. M., 2002, **Hydration Structure and Water Exchange Reaction of Nickel(II) Ion: Classical and QM/MM Simulations**, *J. Phys. Chem., A* 106, 6783-6791

- Jansco, G., Heinzinger, K., Bopp, P., 1985, **Molecular Dynamics Study of the Effect of Pressure on An Aqueous NaCl Solution**, *Z. Naturforsch*, 40a, 1235
- Kheawsrikul, S., Hannongbua, S. V., Kokpol, S. U., and Rode, B. M., 1989, **A Monte Carlo Study on Preferential Solvation of Lithium(I) in Aqueous Ammonia**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 85: 643
- Klopman, G., 1976, **Quantum Chemistry Learning**, Second Edition, Wiley and Sons, New York
- Kusumawardani, C., 2002, **Solvasi Ion  $\text{Co}^{2+}$  dalam Amoniak Cair dengan Menyertakan Koreksi Badan Tiga**, Thesis, FMIPA Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Lafont, A.G., Lluch, J. M., Oliva, A., Bertran, J., 1987, *Chem. Phys.*, 111, 2319
- Leach, A. R., 1996, **Molecular Modelling**, Longman Singapore Publishers Ltd., Singapore
- Levine, 1991, **Quantum Chemistry**, 4<sup>th</sup> edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York
- Licheri, G., Pinna, G., Navarra, G., Vlais, G. Z., 1983, *Naturforch*, A 38, 559
- Marcus, M. H., Darab, J. G., Palmer, B. J., Fulton, J. L., 1999, **A transition i the  $\text{Ni}^{2+}$  complex structure from six-to four-coordinate upon formation of ion pair species in Super Critical water: An-X-ray absorption fine structure, near infrared and Molecular Dynamic study**, *Phys. Chem.*, A 103, 8471
- Marini, G., Texler, N. R., Rode, B. M., 1996, **Monte Carlo Simulation of Zn(II) in Water Including Three Body Effect**, *J. Phys. Chem.*, 100, 6808-6813
- Marini, G. W., Liedl, K. R., Rode, B. M., 1999, **Investigation  $\text{Cu}^{2+}$  Hydration and The Jahn Teller Effect in Solution by QM/MM Monte Carlo Simulation**, *J. Phys. Chem.*, 103, 11387-11393
- Markham, G. D., Glusker, J. P., Bock, C. L., Trachtam, M., Bock, C. W., 1996, **Hydration Energies of Divalent Beryllium and Magnesium Ions; an Ab Initio Molecular Orbital Study**, *J. Phys. Chem.*, 100, 3488-3497

- Metropolis, N., Ulam, S., 1949, **The Monte Carlo Method**, *Journal of American Statistical Association*, 44, 335
- Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E., 1953, **Equation of State Calculation by Fast Computing Machines**, *J. Chem. Phys.*, vol. 21, n. 6, pp., 1087-1092
- Millero, F.J., 1979, **Activity Coefficients in Electrolyte Solutions**, Pytkowicz, R.M.; eds., CRC Press., Boca Raton
- Neilson, G. W., Enderby, J. E., 1983, *Proc. R. Soc. Lond.*, A 390, 353
- Newsome, J. R., Neilson, G. W., Enderby, J. E., Sandstrom, 1981, *Chem. Phys. Lett.*, 82, 399
- Ohtaki, H. dan Radnai, T., 1993, **Structure and Dynamics of Hydrated Ions**, *Chem. Rev.*, 93, 1157-1204
- Okazaki, S. K., Nakanishi and H. Touhara, 1983, **Computer experiments on aqueous solution. I. Monte Carlo calculation on the hydration of methanol in an infinitely dilute aqueous solution with a new water-methanol pair potential**, *J. Chem. Phys.*, 78, 454-469
- Palmer, B. J., Pfund, D. M., Fulton J. L., 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 13393
- Pfund, D. M., Darab, J. G., Fulton, J. L., Ma, Y., 1994, *J. Phys. Chem.*, 98, 13102-13107
- Powel, D. M. dan Neilson, G. W., 1990, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2, 3671
- Pranowo, H. D., 1999, **Monte Carlo Simulation of Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> in Water, Liquid Ammonia and Water Ammonia Mixtures**, Dissertation, Faculty of Sciences, Leopold-University of Innsbruck, Austria
- Pranowo, H. D., Rode, B. M., 1999, **Solvation of Cu<sup>2+</sup> in Liquid Ammonia: Monte Carlo Simulation Including Three Body Correction**, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 4298-4302
- Pranowo, H. D., Setiaji, A. H., Rode, B. M., 1999, **Cu<sup>+</sup> in Liquid Ammonia and in Water: Intermolecular Potential and Monte Carlo Simulation**, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 11115-11120

- Pranowo, H. D., 2001, **Pemodelan Molekul**, Pusat Kimia Komputasi Indoensia-Austria Jurusan Kimia, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Pranowo, H. D., Rode, B. M., 2001, **Preferential  $\text{Cu}^{2+}$  Solvation in Aqueous Ammonia Solution of Various Concentration**, *J. Phys. Chem.*, 263, 1-6
- Probst, M. M., Radnai, T., Heinzinger, K., Bopp, P., Rode, B. M., 1991, **Hydrated  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Theoretical Study using Monte Carlo Simulation**, *J. Phys. Chem.*, 89, 753
- Puhovski, Y. P., Rode, B. M., 1995, **Molecular Dynamics Simulations of Aqueous Formamide Solution**, *J. Chem. Phys.*, 102 (7), 2920-2927
- Pye, C. C., Rudolph, W. W., 1998, **An Ab Initio and Raman Investigation of Magnesium(II) Hydration**, *J. Phys. Chem.*, 102 (48), 9933-9943
- Remko, M. dan Rode, B. M., 2000, **Bivalent Cation Binding Effect on Formation of Peptide Bond**, *Chem. Phys. Lett.*, 316, 489-494
- Rochman, F., 2003, **Pemilihan Basis Set untuk Ni-NH<sub>3</sub>**, Simposium Nasional III Kimia Fisika, Semarang
- Rode, B. M., Heinzle, M. G., 1995, **MONTE CARLO SIMULATION L1.2**, Innsbruck University, Innsbruck
- Sarifudin, K., 2001, **Penyusunan Potensial Pasangan Co(II)-Ammoniak Berdasarkan Metode Perhitungan Ab Initio**, Skripsi, FMIPA Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Schwenk, C. F., 2004, **Personal Communication**, 5 Desember 2004, Laboratory Inorganic Chemistry, Innsbruck University, Austria
- Severin, E. S. dan Tildesley, D. J., 1980, **A Methane Molecule Adsorbed on a Graphite Surface**, *Mol. Phys.*, 41, 1401-1418
- Shriver, D. F. dan Atkins, P. W., 1994, **Inorganic Chemistry**, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press, Oxford-UK
- Suwannachot, Y., Hannongbua, S., Rode, B. M., 1995, **Solvation of Lithium Chloride in Water-Hydroxylamine Mixtures – A Theoretical Investigation by Means of Monte Carlo Simulations**, *Journal of Chemical Physics*, 102, 7602

- Tanaka, H., Nakanishi, K., Touhara, H., 1984, **Computer Experiments on Aqueous Solutions. VI. Potential Energy Function for tert-Butyl Alcohol Dimer and Molecular Dynamics Calculation of 3 mol % Aqueous Solution of tert-Butyl Alcohol**, *J. Chem. Phys.*, 81, 4065-4073
- Texler, N. R., Rode, B. M., 1991, **Monte Carlo Simulations of Cu(II) in Water with 3-Body Potential**, *J. Phys. Chem.*, 99, 15714-15717
- Texler, N. R., 1995, **MC Simulation ANALYSING PROGRAM**, Innsbruck University, Innsbruck
- Texler, N. R., Rode, B. M., 1995, *J. Phys. Chem.*, 99, 15714
- Tongraar, A., Liedk, K. R., Rode, B. M., 1998, **Born-Oppenheimer Ab-initio QM/MM Dynamics Simulation of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> in Water; From Structure Making to Structure Breaking Effects**, *J. Phys. Chem. A.*, 102, 10340-103457
- Vaisman, and Berkowitz, M., 1992, **Local Structural Order and Molecular Associations in Water-DMSO Mixtures. Molecular Dynamics Study**, *J. of American Chem. Soc.*, 114, 7889
- Valleau, J. P., Whittington, S. G., 1977, **Modern Theritical Chemistry**, B. J. Berne ed., Plenum, New York, 137-168
- Vizoso, S., Heinzle, M. G., Rode, B. M., 1994, **Hydroxilamine-Water: Intermolecular Potential Function and Simulation of Hydrated NH<sub>2</sub>OH**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 90, 2337-2344
- Vizoso, S., Rode, B. M., 1995, **Na<sup>+</sup> in liquid Hydroxilamine: Pair Potential Function from Ab Initio Calculations and Monte Carlo Computer Simulation of A 0.36 M NaCl Solution (2 NaCl/200 NH<sub>2</sub>OH)**, *Chemical Physics*, 199: 129-144
- Vizoso, S., Rode, B. M., 1995, **The Structure of Hydroxilamine-Water Mixtures: Results of Monte Carlo Simulations**, *Z. Naturforschung*, 50 a, 263-273
- Wallen, S. L., Palmer, B. J., Pfund, D. M., Fulton, J. L., Newville, M., Ma, Y., Stern, E. A., 1997, *J. Phys. Chem.*, 101, 9632
- Yongyai, Y., Kokpol, SU, Rode, B. M., 1991, **Zinc Ion in Water: Intermolecular Potential with Approximate 3-Body Correction and Monte Carlo Simulation**, *Chem Phys. Lett.*, 156: 403

**Lampiran 1. Distribusi Angka Solvasi**

-----  
 =====  
 -----  
 Coordination Numbers Distribution  
 -----  
 -----  
 \* Ni(++) in Ammonia(1/215) 20 Degree Celsius DEN=0.6820 Alpha  
 Server!! \*

\*\*\*\*\*  
 Center-Species Ni(2+)  
 \*\*\*\*\*

+++++++  
 First Shell  
 ++++++

Ni(2+) - NH3      Distance Limit: 3.01      NRCNTOT: 3001

| CNR | Percentage | AvCNR | MinCNR | MaxCNR |
|-----|------------|-------|--------|--------|
| 5   | 0.13 %     | 9.30  | 5      | 13     |
| 6   | 1.23 %     |       |        |        |
| 7   | 5.13 %     |       |        |        |
| 8   | 18.56 %    |       |        |        |
| 9   | 30.79 %    |       |        |        |
| 10  | 28.16 %    |       |        |        |
| 11  | 12.96 %    |       |        |        |
| 12  | 2.73 %     |       |        |        |
| 13  | 0.30 %     |       |        |        |

-----  
 Total CNR      MinTCNR: 5 MaxTCNR: 13  
 -----

| CNR | CountedCNR | Percentage |
|-----|------------|------------|
| 5   | 4          | 0.13 %     |
| 6   | 37         | 1.23 %     |
| 7   | 154        | 5.13 %     |
| 8   | 557        | 18.56 %    |
| 9   | 924        | 30.79 %    |
| 10  | 845        | 28.16 %    |
| 11  | 389        | 12.96 %    |
| 12  | 82         | 2.73 %     |
| 13  | 9          | 0.30 %     |

+++++++  
 Second Shell  
 ++++++

---

Ni(2+) - NH3      Distance Limit: 3.01 ---> 5.18

---

| CNR | Percentage | AvCNR | MinCNR | MaxCNR |
|-----|------------|-------|--------|--------|
| 15  | 0.03 %     | 22.83 | 15     | 31     |
| 16  | 0.17 %     |       |        |        |
| 17  | 0.70 %     |       |        |        |
| 18  | 2.13 %     |       |        |        |
| 19  | 5.36 %     |       |        |        |
| 20  | 9.90 %     |       |        |        |
| 21  | 10.70 %    |       |        |        |
| 22  | 14.83 %    |       |        |        |
| 23  | 16.53 %    |       |        |        |
| 24  | 14.86 %    |       |        |        |
| 25  | 11.40 %    |       |        |        |
| 26  | 7.56 %     |       |        |        |
| 27  | 3.87 %     |       |        |        |
| 28  | 1.27 %     |       |        |        |
| 29  | 0.43 %     |       |        |        |
| 30  | 0.17 %     |       |        |        |
| 31  | 0.10 %     |       |        |        |

---

Total CNR              MinTCNR: 15              MaxTCNR: 31

---

| CNR | CountedCNR | Percentage |
|-----|------------|------------|
| 15  | 1          | 0.03 %     |
| 16  | 5          | 0.17 %     |
| 17  | 21         | 0.70 %     |
| 18  | 64         | 2.13 %     |
| 19  | 161        | 5.36 %     |
| 20  | 297        | 9.90 %     |
| 21  | 321        | 10.70 %    |
| 22  | 445        | 14.83 %    |
| 23  | 496        | 16.53 %    |
| 24  | 446        | 14.86 %    |
| 25  | 342        | 11.40 %    |
| 26  | 227        | 7.56 %     |
| 27  | 116        | 3.87 %     |
| 28  | 38         | 1.27 %     |
| 29  | 13         | 0.43 %     |
| 30  | 5          | 0.17 %     |
| 31  | 3          | 0.10 %     |

---

END

q



**Lampiran 2. Distribusi Energi Interaksi Pasangan**

```

-----
=====
----- Pair-Energies Distribution
-----
-----
-----
* Ni(++) in Ammonia(1/215) 20 Degree Celsius DEN=0.6820 Alpha
Server!! *
-----
-----

```

```

+++++
NH3 - NH3
+++++

```

---

First Shell ---> Distance Limit: 4.91 NRE2TOT: 8454528

---

| Energy | Percentage | AvEnergy | MinEnergy | MaxEnergy |
|--------|------------|----------|-----------|-----------|
| -2     | 0.33 %     | 0.18     | -2        | 84        |
| -1     | 22.23 %    |          |           |           |
| 0      | 58.55 %    |          |           |           |
| 1      | 12.75 %    |          |           |           |
| 2      | 2.51 %     |          |           |           |
| 3      | 1.12 %     |          |           |           |
| 4      | 0.74 %     |          |           |           |
| 5      | 0.51 %     |          |           |           |
| 6      | 0.32 %     |          |           |           |
| 7      | 0.19 %     |          |           |           |
| 8      | 0.11 %     |          |           |           |
| 9      | 0.08 %     |          |           |           |
| 10     | 0.06 %     |          |           |           |
| 11     | 0.05 %     |          |           |           |
| 12     | 0.04 %     |          |           |           |
| 13     | 0.04 %     |          |           |           |
| 14     | 0.04 %     |          |           |           |
| 15     | 0.03 %     |          |           |           |
| 16     | 0.03 %     |          |           |           |
| 17     | 0.03 %     |          |           |           |
| 18     | 0.03 %     |          |           |           |
| 19     | 0.03 %     |          |           |           |
| 20     | 0.02 %     |          |           |           |
| 21     | 0.02 %     |          |           |           |
| 22     | 0.02 %     |          |           |           |
| 23     | 0.01 %     |          |           |           |
| 24     | 0.01 %     |          |           |           |
| 25     | 0.01 %     |          |           |           |
| 26     | 0.01 %     |          |           |           |
| 27     | 0.01 %     |          |           |           |
| 28     | 0.01 %     |          |           |           |
| 29     | 0.01 %     |          |           |           |
| 30     | 0.01 %     |          |           |           |
| 31     | 0.01 %     |          |           |           |
| 32     | 0.00 %     |          |           |           |
| 33     | 0.00 %     |          |           |           |
| 34     | 0.00 %     |          |           |           |

35 0.00 %  
36 0.00 %  
37 0.00 %  
38 0.00 %  
39 0.00 %  
40 0.00 %  
41 0.00 %  
42 0.00 %  
43 0.00 %  
44 0.00 %  
45 0.00 %  
46 0.00 %  
47 0.00 %  
48 0.00 %  
49 0.00 %  
50 0.00 %  
51 0.00 %  
52 0.00 %  
53 0.00 %  
54 0.00 %  
55 0.00 %  
56 0.00 %  
57 0.00 %  
58 0.00 %  
59 0.00 %  
60 0.00 %  
61 0.00 %  
62 0.00 %  
63 0.00 %  
64 0.00 %  
65 0.00 %  
66 0.00 %  
67 0.00 %  
68 0.00 %  
69 0.00 %  
70 0.00 %  
71 0.00 %  
72 0.00 %  
73 0.00 %  
74 0.00 %  
75 0.00 %  
76 0.00 %  
77 0.00 %  
78 0.00 %  
79 0.00 %  
80 0.00 %  
81 0.00 %  
82 0.00 %  
83 0.00 %  
84 0.00 %

---

Second Shell ---> Distance Limit: 8.08 NRE2TOT: 28267704

---

| Energy | Percentage | AvEnergy | MinEnergy | MaxEnergy |
|--------|------------|----------|-----------|-----------|
| -1     | 0.00 %     | 0.00     | -1        | 1         |
| 0      | 99.79 %    |          |           |           |
| 1      | 0.21 %     |          |           |           |

+++++  
 NH3 - Ni(2+)  
 +++++

---

First Shell ---> Distance Limit: 3.01 NRE2TOT: 27922

---

| Energy | Percentage | AvEnergy | MinEnergy | MaxEnergy |
|--------|------------|----------|-----------|-----------|
| -61    | 0.07 %     | -19.42   | -61       | 15        |
| -60    | 0.00 %     |          |           |           |
| -59    | 0.00 %     |          |           |           |
| -58    | 0.13 %     |          |           |           |
| -57    | 0.07 %     |          |           |           |
| -56    | 0.20 %     |          |           |           |
| -55    | 0.26 %     |          |           |           |
| -54    | 0.73 %     |          |           |           |
| -53    | 0.79 %     |          |           |           |
| -52    | 0.79 %     |          |           |           |
| -51    | 1.19 %     |          |           |           |
| -50    | 1.79 %     |          |           |           |
| -49    | 2.65 %     |          |           |           |
| -48    | 1.66 %     |          |           |           |
| -47    | 1.59 %     |          |           |           |
| -46    | 1.54 %     |          |           |           |
| -45    | 1.52 %     |          |           |           |
| -44    | 1.52 %     |          |           |           |
| -43    | 1.52 %     |          |           |           |
| -42    | 1.52 %     |          |           |           |
| -41    | 1.50 %     |          |           |           |
| -40    | 1.50 %     |          |           |           |
| -39    | 1.49 %     |          |           |           |
| -38    | 1.46 %     |          |           |           |
| -37    | 1.52 %     |          |           |           |
| -36    | 1.59 %     |          |           |           |
| -35    | 1.59 %     |          |           |           |
| -34    | 1.32 %     |          |           |           |
| -33    | 1.19 %     |          |           |           |
| -32    | 1.13 %     |          |           |           |
| -31    | 0.99 %     |          |           |           |
| -30    | 0.99 %     |          |           |           |
| -29    | 1.06 %     |          |           |           |
| -28    | 0.73 %     |          |           |           |
| -27    | 0.79 %     |          |           |           |
| -26    | 0.66 %     |          |           |           |
| -25    | 1.19 %     |          |           |           |
| -24    | 0.79 %     |          |           |           |
| -23    | 1.19 %     |          |           |           |
| -22    | 0.60 %     |          |           |           |
| -21    | 0.86 %     |          |           |           |
| -20    | 0.86 %     |          |           |           |
| -19    | 0.60 %     |          |           |           |
| -18    | 0.79 %     |          |           |           |
| -17    | 0.46 %     |          |           |           |
| -16    | 0.79 %     |          |           |           |
| -15    | 0.93 %     |          |           |           |
| -14    | 0.40 %     |          |           |           |
| -13    | 0.40 %     |          |           |           |
| -12    | 0.73 %     |          |           |           |
| -11    | 0.00 %     |          |           |           |
| -10    | 0.00 %     |          |           |           |
| -9     | 0.00 %     |          |           |           |

|    |        |
|----|--------|
| -8 | 0.00 % |
| -7 | 0.00 % |
| -6 | 0.00 % |
| -5 | 0.00 % |
| -4 | 0.00 % |
| -3 | 0.00 % |
| -2 | 0.00 % |
| -1 | 0.00 % |
| 0  | 0.00 % |
| 1  | 0.00 % |
| 2  | 0.00 % |
| 3  | 0.00 % |
| 4  | 0.00 % |
| 5  | 0.00 % |
| 6  | 0.00 % |
| 7  | 0.40 % |
| 8  | 0.26 % |
| 9  | 0.00 % |
| 10 | 0.00 % |
| 11 | 0.07 % |
| 12 | 0.00 % |
| 13 | 0.07 % |
| 14 | 0.07 % |
| 15 | 0.13 % |

---

Second Shell ---> Distance Limit: 5.18 NRE2TOT: 68514

---

| Energy | Percentage | AvEnergy | MinEnergy | MaxEnergy |
|--------|------------|----------|-----------|-----------|
| -50    | 0.00 %     | -9.59    | -50       | 4         |
| -49    | 0.03 %     |          |           |           |
| -48    | 0.06 %     |          |           |           |
| -47    | 0.06 %     |          |           |           |
| -46    | 0.11 %     |          |           |           |
| -45    | 0.12 %     |          |           |           |
| -44    | 0.19 %     |          |           |           |
| -43    | 0.24 %     |          |           |           |
| -42    | 0.28 %     |          |           |           |
| -41    | 0.33 %     |          |           |           |
| -40    | 0.31 %     |          |           |           |
| -39    | 0.43 %     |          |           |           |
| -38    | 0.48 %     |          |           |           |
| -37    | 0.51 %     |          |           |           |
| -36    | 0.47 %     |          |           |           |
| -35    | 0.51 %     |          |           |           |
| -34    | 0.58 %     |          |           |           |
| -33    | 0.62 %     |          |           |           |
| -32    | 0.64 %     |          |           |           |
| -31    | 0.68 %     |          |           |           |
| -30    | 0.67 %     |          |           |           |
| -29    | 0.77 %     |          |           |           |
| -28    | 0.79 %     |          |           |           |
| -27    | 0.83 %     |          |           |           |
| -26    | 0.85 %     |          |           |           |
| -25    | 0.92 %     |          |           |           |
| -24    | 0.99 %     |          |           |           |
| -23    | 1.04 %     |          |           |           |
| -22    | 1.19 %     |          |           |           |
| -21    | 1.16 %     |          |           |           |
| -20    | 1.31 %     |          |           |           |

|     |        |
|-----|--------|
| -19 | 1.37 % |
| -18 | 1.57 % |
| -17 | 1.58 % |
| -16 | 1.80 % |
| -15 | 2.06 % |
| -14 | 2.36 % |
| -13 | 2.72 % |
| -12 | 2.87 % |
| -11 | 3.04 % |
| -10 | 3.91 % |
| -9  | 3.23 % |
| -8  | 3.11 % |
| -7  | 3.38 % |
| -6  | 3.71 % |
| -5  | 3.87 % |
| -4  | 3.11 % |
| -3  | 2.56 % |
| -2  | 3.03 % |
| -1  | 2.52 % |
| 0   | 2.53 % |
| 1   | 1.76 % |
| 2   | 1.56 % |
| 3   | 0.15 % |
| 4   | 0.02 % |

-----  
END-----

q

**Lampiran 3. Distribusi Sudut Ikatan**

```

-----
-----
-----
Angular - Distribution
-----
-----
-----
* Ni(++) in Ammonia(1/215) 20 Degree Celsius DEN=0.6820 Alpha
Server!! *
-----
-----

```

```

*****
Center-Species Ni(2+)
*****

+++++++
First Shell
+++++++

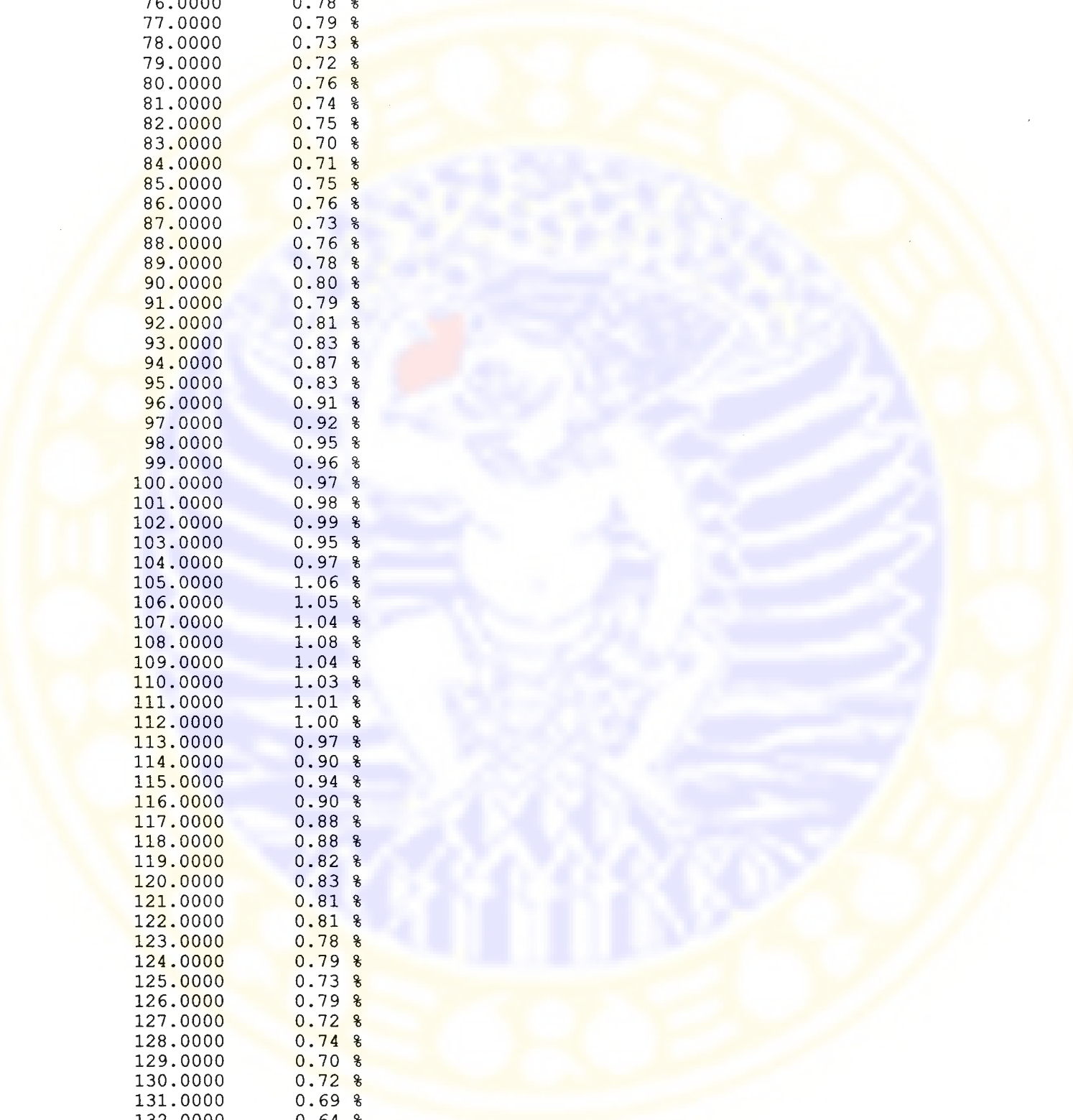
```

```

-----
Angle: NH3 - Ni(2+) - NH3
Distance Limits: C/L1 = 3.01 C/L2 = 3.01
-----

```

| Angle   | Percentage | AvANG |
|---------|------------|-------|
| 37.0000 | 0.00 %     | 97.02 |
| 38.0000 | 0.00 %     |       |
| 39.0000 | 0.01 %     |       |
| 40.0000 | 0.01 %     |       |
| 41.0000 | 0.02 %     |       |
| 42.0000 | 0.03 %     |       |
| 43.0000 | 0.06 %     |       |
| 44.0000 | 0.11 %     |       |
| 45.0000 | 0.18 %     |       |
| 46.0000 | 0.30 %     |       |
| 47.0000 | 0.44 %     |       |
| 48.0000 | 0.54 %     |       |
| 49.0000 | 0.78 %     |       |
| 50.0000 | 0.98 %     |       |
| 51.0000 | 1.17 %     |       |
| 52.0000 | 1.30 %     |       |
| 53.0000 | 1.47 %     |       |
| 54.0000 | 1.57 %     |       |
| 55.0000 | 1.55 %     |       |
| 56.0000 | 1.59 %     |       |
| 57.0000 | 1.58 %     |       |
| 58.0000 | 1.51 %     |       |
| 59.0000 | 1.42 %     |       |
| 60.0000 | 1.50 %     |       |
| 61.0000 | 1.43 %     |       |
| 62.0000 | 1.38 %     |       |
| 63.0000 | 1.34 %     |       |
| 64.0000 | 1.27 %     |       |
| 65.0000 | 1.23 %     |       |
| 66.0000 | 1.10 %     |       |
| 67.0000 | 1.11 %     |       |
| 68.0000 | 1.03 %     |       |
| 69.0000 | 1.00 %     |       |



|          |        |
|----------|--------|
| 70.0000  | 0.90 % |
| 71.0000  | 0.88 % |
| 72.0000  | 0.91 % |
| 73.0000  | 0.84 % |
| 74.0000  | 0.82 % |
| 75.0000  | 0.77 % |
| 76.0000  | 0.78 % |
| 77.0000  | 0.79 % |
| 78.0000  | 0.73 % |
| 79.0000  | 0.72 % |
| 80.0000  | 0.76 % |
| 81.0000  | 0.74 % |
| 82.0000  | 0.75 % |
| 83.0000  | 0.70 % |
| 84.0000  | 0.71 % |
| 85.0000  | 0.75 % |
| 86.0000  | 0.76 % |
| 87.0000  | 0.73 % |
| 88.0000  | 0.76 % |
| 89.0000  | 0.78 % |
| 90.0000  | 0.80 % |
| 91.0000  | 0.79 % |
| 92.0000  | 0.81 % |
| 93.0000  | 0.83 % |
| 94.0000  | 0.87 % |
| 95.0000  | 0.83 % |
| 96.0000  | 0.91 % |
| 97.0000  | 0.92 % |
| 98.0000  | 0.95 % |
| 99.0000  | 0.96 % |
| 100.0000 | 0.97 % |
| 101.0000 | 0.98 % |
| 102.0000 | 0.99 % |
| 103.0000 | 0.95 % |
| 104.0000 | 0.97 % |
| 105.0000 | 1.06 % |
| 106.0000 | 1.05 % |
| 107.0000 | 1.04 % |
| 108.0000 | 1.08 % |
| 109.0000 | 1.04 % |
| 110.0000 | 1.03 % |
| 111.0000 | 1.01 % |
| 112.0000 | 1.00 % |
| 113.0000 | 0.97 % |
| 114.0000 | 0.90 % |
| 115.0000 | 0.94 % |
| 116.0000 | 0.90 % |
| 117.0000 | 0.88 % |
| 118.0000 | 0.88 % |
| 119.0000 | 0.82 % |
| 120.0000 | 0.83 % |
| 121.0000 | 0.81 % |
| 122.0000 | 0.81 % |
| 123.0000 | 0.78 % |
| 124.0000 | 0.79 % |
| 125.0000 | 0.73 % |
| 126.0000 | 0.79 % |
| 127.0000 | 0.72 % |
| 128.0000 | 0.74 % |
| 129.0000 | 0.70 % |
| 130.0000 | 0.72 % |
| 131.0000 | 0.69 % |
| 132.0000 | 0.64 % |
| 133.0000 | 0.66 % |
| 134.0000 | 0.64 % |
| 135.0000 | 0.62 % |

|          |        |
|----------|--------|
| 136.0000 | 0.65 % |
| 137.0000 | 0.63 % |
| 138.0000 | 0.59 % |
| 139.0000 | 0.61 % |
| 140.0000 | 0.59 % |
| 141.0000 | 0.53 % |
| 142.0000 | 0.55 % |
| 143.0000 | 0.54 % |
| 144.0000 | 0.57 % |
| 145.0000 | 0.57 % |
| 146.0000 | 0.52 % |
| 147.0000 | 0.49 % |
| 148.0000 | 0.53 % |
| 149.0000 | 0.49 % |
| 150.0000 | 0.48 % |
| 151.0000 | 0.47 % |
| 152.0000 | 0.43 % |
| 153.0000 | 0.43 % |
| 154.0000 | 0.43 % |
| 155.0000 | 0.44 % |
| 156.0000 | 0.40 % |
| 157.0000 | 0.36 % |
| 158.0000 | 0.40 % |
| 159.0000 | 0.34 % |
| 160.0000 | 0.34 % |
| 161.0000 | 0.32 % |
| 162.0000 | 0.28 % |
| 163.0000 | 0.30 % |
| 164.0000 | 0.27 % |
| 165.0000 | 0.23 % |
| 166.0000 | 0.21 % |
| 167.0000 | 0.22 % |
| 168.0000 | 0.21 % |
| 169.0000 | 0.18 % |
| 170.0000 | 0.16 % |
| 171.0000 | 0.16 % |
| 172.0000 | 0.14 % |
| 173.0000 | 0.12 % |
| 174.0000 | 0.10 % |
| 175.0000 | 0.08 % |
| 176.0000 | 0.06 % |
| 177.0000 | 0.04 % |
| 178.0000 | 0.04 % |
| 179.0000 | 0.02 % |
| 180.0000 | 0.00 % |

+++++  
 Second Shell  
 +++++

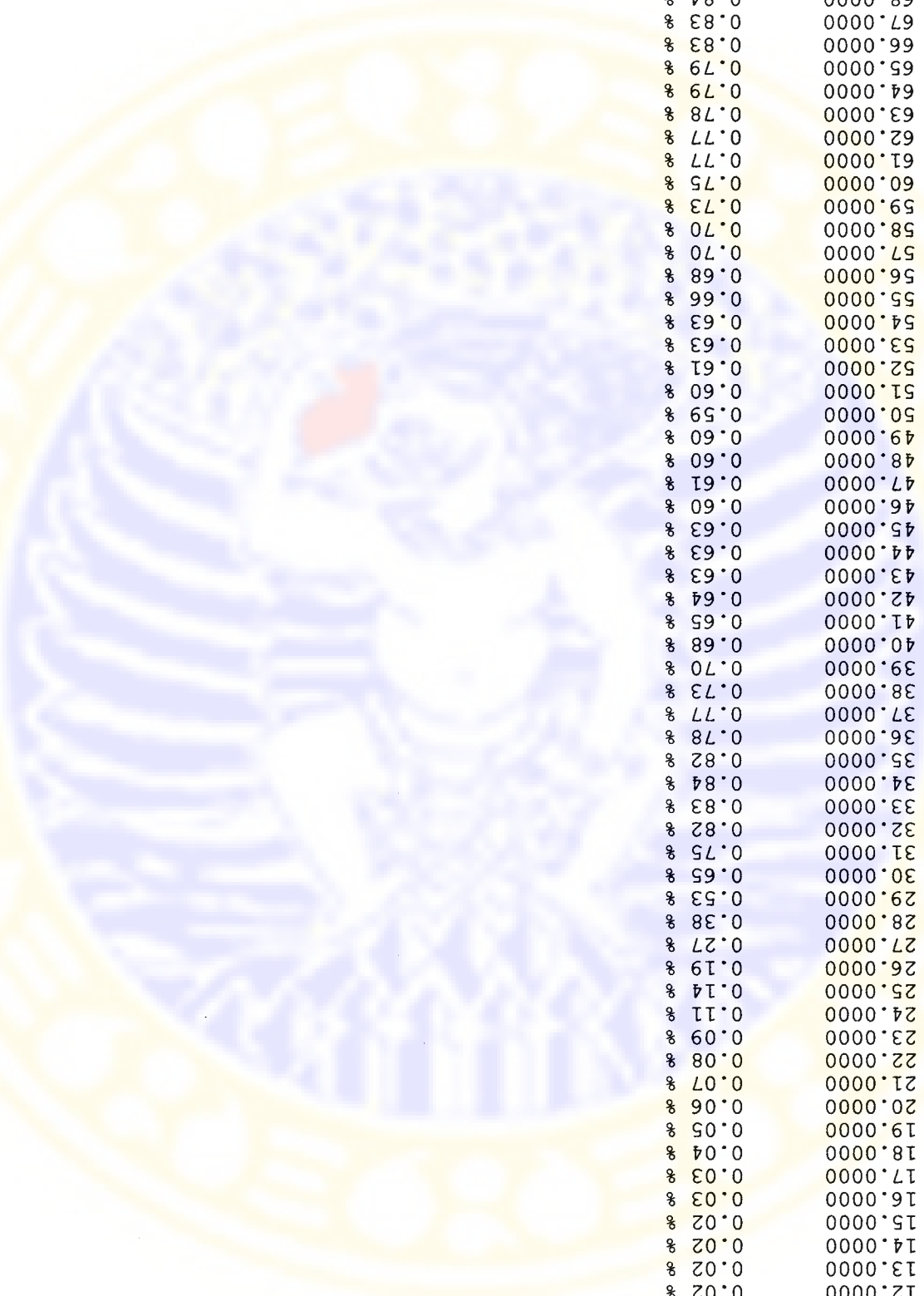
---

Angle: NH3 - Ni(2+) - NH3  
 Distance Limits: C/L1 = 5.18      C/L2 = 5.18

---

| Angle  | Percentage | AvANG |
|--------|------------|-------|
| 0.0000 | 0.00 %     | 90.54 |
| 1.0000 | 0.00 %     |       |
| 2.0000 | 0.00 %     |       |
| 3.0000 | 0.00 %     |       |
| 4.0000 | 0.00 %     |       |
| 5.0000 | 0.00 %     |       |





|      |         |
|------|---------|
| 0.01 | 6.0000  |
| 0.01 | 7.0000  |
| 0.01 | 8.0000  |
| 0.01 | 9.0000  |
| 0.01 | 10.0000 |
| 0.01 | 11.0000 |
| 0.02 | 12.0000 |
| 0.02 | 13.0000 |
| 0.02 | 14.0000 |
| 0.02 | 15.0000 |
| 0.03 | 16.0000 |
| 0.03 | 17.0000 |
| 0.04 | 18.0000 |
| 0.05 | 19.0000 |
| 0.06 | 20.0000 |
| 0.07 | 21.0000 |
| 0.08 | 22.0000 |
| 0.09 | 23.0000 |
| 0.11 | 24.0000 |
| 0.14 | 25.0000 |
| 0.19 | 26.0000 |
| 0.27 | 27.0000 |
| 0.38 | 28.0000 |
| 0.53 | 29.0000 |
| 0.65 | 30.0000 |
| 0.75 | 31.0000 |
| 0.82 | 32.0000 |
| 0.83 | 33.0000 |
| 0.84 | 34.0000 |
| 0.82 | 35.0000 |
| 0.78 | 36.0000 |
| 0.77 | 37.0000 |
| 0.73 | 38.0000 |
| 0.70 | 39.0000 |
| 0.68 | 40.0000 |
| 0.65 | 41.0000 |
| 0.64 | 42.0000 |
| 0.63 | 43.0000 |
| 0.63 | 44.0000 |
| 0.63 | 45.0000 |
| 0.60 | 46.0000 |
| 0.61 | 47.0000 |
| 0.60 | 48.0000 |
| 0.60 | 49.0000 |
| 0.59 | 50.0000 |
| 0.60 | 51.0000 |
| 0.61 | 52.0000 |
| 0.63 | 53.0000 |
| 0.63 | 54.0000 |
| 0.66 | 55.0000 |
| 0.68 | 56.0000 |
| 0.70 | 57.0000 |
| 0.70 | 58.0000 |
| 0.73 | 59.0000 |
| 0.75 | 60.0000 |
| 0.77 | 61.0000 |
| 0.77 | 62.0000 |
| 0.78 | 63.0000 |
| 0.79 | 64.0000 |
| 0.79 | 65.0000 |
| 0.83 | 66.0000 |
| 0.83 | 67.0000 |
| 0.84 | 68.0000 |
| 0.86 | 69.0000 |
| 0.85 | 70.0000 |
| 0.86 | 71.0000 |

|          |        |
|----------|--------|
| 72.0000  | 0.86 % |
| 73.0000  | 0.86 % |
| 74.0000  | 0.89 % |
| 75.0000  | 0.88 % |
| 76.0000  | 0.90 % |
| 77.0000  | 0.88 % |
| 78.0000  | 0.91 % |
| 79.0000  | 0.92 % |
| 80.0000  | 0.90 % |
| 81.0000  | 0.93 % |
| 82.0000  | 0.93 % |
| 83.0000  | 0.94 % |
| 84.0000  | 0.93 % |
| 85.0000  | 0.93 % |
| 86.0000  | 0.94 % |
| 87.0000  | 0.94 % |
| 88.0000  | 0.94 % |
| 89.0000  | 0.97 % |
| 90.0000  | 0.96 % |
| 91.0000  | 0.95 % |
| 92.0000  | 0.97 % |
| 93.0000  | 0.98 % |
| 94.0000  | 0.96 % |
| 95.0000  | 0.96 % |
| 96.0000  | 0.96 % |
| 97.0000  | 0.97 % |
| 98.0000  | 0.97 % |
| 99.0000  | 0.96 % |
| 100.0000 | 0.97 % |
| 101.0000 | 0.99 % |
| 102.0000 | 0.96 % |
| 103.0000 | 0.98 % |
| 104.0000 | 0.94 % |
| 105.0000 | 0.95 % |
| 106.0000 | 0.96 % |
| 107.0000 | 0.94 % |
| 108.0000 | 0.94 % |
| 109.0000 | 0.91 % |
| 110.0000 | 0.91 % |
| 111.0000 | 0.89 % |
| 112.0000 | 0.90 % |
| 113.0000 | 0.88 % |
| 114.0000 | 0.87 % |
| 115.0000 | 0.86 % |
| 116.0000 | 0.84 % |
| 117.0000 | 0.84 % |
| 118.0000 | 0.82 % |
| 119.0000 | 0.83 % |
| 120.0000 | 0.83 % |
| 121.0000 | 0.80 % |
| 122.0000 | 0.78 % |
| 123.0000 | 0.78 % |
| 124.0000 | 0.75 % |
| 125.0000 | 0.73 % |
| 126.0000 | 0.74 % |
| 127.0000 | 0.73 % |
| 128.0000 | 0.70 % |
| 129.0000 | 0.67 % |
| 130.0000 | 0.66 % |
| 131.0000 | 0.65 % |
| 132.0000 | 0.65 % |
| 133.0000 | 0.63 % |
| 134.0000 | 0.61 % |
| 135.0000 | 0.59 % |
| 136.0000 | 0.58 % |
| 137.0000 | 0.56 % |

|          |        |
|----------|--------|
| 138.0000 | 0.55 % |
| 139.0000 | 0.53 % |
| 140.0000 | 0.52 % |
| 141.0000 | 0.48 % |
| 142.0000 | 0.47 % |
| 143.0000 | 0.47 % |
| 144.0000 | 0.45 % |
| 145.0000 | 0.43 % |
| 146.0000 | 0.42 % |
| 147.0000 | 0.41 % |
| 148.0000 | 0.39 % |
| 149.0000 | 0.39 % |
| 150.0000 | 0.35 % |
| 151.0000 | 0.34 % |
| 152.0000 | 0.33 % |
| 153.0000 | 0.31 % |
| 154.0000 | 0.30 % |
| 155.0000 | 0.28 % |
| 156.0000 | 0.29 % |
| 157.0000 | 0.26 % |
| 158.0000 | 0.25 % |
| 159.0000 | 0.24 % |
| 160.0000 | 0.24 % |
| 161.0000 | 0.22 % |
| 162.0000 | 0.20 % |
| 163.0000 | 0.20 % |
| 164.0000 | 0.19 % |
| 165.0000 | 0.16 % |
| 166.0000 | 0.16 % |
| 167.0000 | 0.15 % |
| 168.0000 | 0.14 % |
| 169.0000 | 0.13 % |
| 170.0000 | 0.11 % |
| 171.0000 | 0.10 % |
| 172.0000 | 0.09 % |
| 173.0000 | 0.08 % |
| 174.0000 | 0.06 % |
| 175.0000 | 0.06 % |
| 176.0000 | 0.04 % |
| 177.0000 | 0.03 % |
| 178.0000 | 0.03 % |
| 179.0000 | 0.01 % |
| 180.0000 | 0.00 % |

-----

-----

-----  
END-----

q