

Struktur dan Dinamika Ion Zr^{4+} dan Hf^{4+} dalam Air, Amoniak Cair dan
Campuran Amoniak-Air: Kajian Simulasi Dinamika Molekul
Mekanika Kuantum/Mekanika Molekul Ab Initio

Oleh

Suwardi

11/325132/SPA/00407

Investigasi pengaruh potensial interaksi badan banyak terhadap jarak ion dengan ligan air dan amoniak, sifat rigiditas struktur solvasi ion Zr^{4+} dan Hf^{4+} dalam air dan amoniak cair dan solvasi preferensial Zr^{4+} dan Hf^{4+} dalam larutan amoniak 18,6 % telah dilakukan melalui simulasi Dinamika Molekul Klasik dan Mekanika Kuantum/Mekanika Molekul (MK/MM). Daerah yang penting, kulit solvasi pertama diperlakukan melalui mekanika kuantum pada tingkat Hartree Fock (HF) menggunakan himpunan basis LANL2DZ ECP yang dimodifikasi untuk Zr^{4+} dan Hf^{4+} dan DZP untuk air dan amoniak. Untuk daerah sistem sisanya telah digunakan fungsi potensial2-badan baru yang terkoreksi 3-badan.

Simulasi dinamika molekul dilakukan dengan memperhitungkan pengaruh dua badan (MM 2-badan), tiga badan (MM 2-badan + 3-badan) dan banyak badan (MK/MM). Tiga Sistem simulasi terdiri dari sebuah ion Zr^{4+} atau Hf^{4+} , dengan 499 molekul air, 215 molekul amoniak dan larutan amoniak 18,6% (persen berat). Sifat-sifat struktur dibahas melalui parameter fungsi distribusi radial, distribusi bilangan koordinasi, fungsi distribusi sudut dan alur jarak ion-ligan dengan waktu simulasi. Jarak ion-ligan air dan ion-liganamoniak telah diperoleh melalui simulasi DM yang memperhitungkan pengaruh badan banyak (MK/MM).

Jarak ion Zr^{4+} -ligan air dan Hf^{4+} -ligan air masing-masing adalah 2,34 Å dan 2,33 Å yang sesuai dengan hasil eksperimen ($2,2 \pm 0,02$ Å) sedangkan jarak ion Zr^{4+} -ligan amoniak dan Hf^{4+} -ligan amoniak masing-masing adalah 2,395 Å dan 2,381 Å yang sesuai dengan data difraksi sinar-X (Zr^{4+} -N = 2,39 Å; Hf^{4+} -N = 2,38 Å). Struktur solvasi ion Zr^{4+} dan Hf^{4+} dalam amoniak cair lebih kaku daripada struktur solvasi dalam air. Ligan amoniak lebih mudah terkoordinasi oleh ion Zr^{4+} maupun Hf^{4+} dalam larutan amoniak 18,6% (persen berat) daripada ligan air dalam kulit solvasi pertama. Struktur solvasi ion Zr^{4+} dan Hf^{4+} dalam larutan tersebut dalam kulit pertama dikarakterisasi sebagai $[Zr(NH_3)_3(H_2O)_5]^{4+}$ dan $[Hf(NH_3)_3(H_2O)_5]^{4+}$.

Kata kunci: simulasi dinamika molekul MK/MM, solvasi, struktur dan dinamika

ABSTRACT

Structure and Dynamics of Zr^{4+} and Hf^{4+} In Water, Liquid Ammonia And Water-Ammonia Mixture: An Ab Initio Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Molecular Dynamics Simulations Study

By
Suwardi
11/325132/SPA/00407

Investigation of effects of many-body interactions potential on the distance of ion–water and ion-ammonia ligands, the rigidity of the solvation shell of Zr^{4+} and Hf^{4+} in water and liquid ammonia and the preferential solvation of Zr^{4+} and Hf^{4+} in 18.6 % (weight percent) aqueous ammonia solution have been done through the Classical and Quantum Mechanics /Molecular Mechanics (QM/MM) Molecular Dynamics simulation. The most important region, the first solvation shell, was treated by ab initio quantum mechanics at Hartree–Fock (HF) level using the modified LANL2DZ ECP basis set for Zr^{4+} or Hf^{4+} and the DZP basis set for water or ammonia. For the rest of the system newly constructed three-body corrected potential functions were used.

Molecular dynamics simulations take into account the effect of the two body (MM 2-body), three-body (MM 2-body + 3-body) and N-body (QM/MM). The three simulation system consists of one Zr^{4+} or Hf^{4+} ion with 499 water molecules, 215 ammonia molecules and 18.6% (weight percent) aqueous ammonia solution. The properties of the structure are discussed through the parameters of the radial distribution function, coordination number distribution, angular distribution function and varying the ion-ligands with simulation time.

The ion-water and ion-ammonia ligand distance has been obtained by the Molecular Dynamics simulation successfully that takes into account the influence of N-body (QM/MM). The distance of Zr^{4+} -water and Hf^{4+} -water ligand are 2.34 Å and 2.33 Å, respectively corresponding to the experimental results (2.2 ± 0.02 Å) while the distance of Zr^{4+} -ammonia and Hf^{4+} -ammonia ligand are 2.395 Å and 2.381 Å, respectively corresponding to the X-ray diffraction data (Zr^{4+} -N = 2.39 Å; Hf^{4+} -N = 2.38 Å). The solvation structure of Zr^{4+} and Hf^{4+} in liquid ammonia are more rigid than in the water. Ammonia ligands are preferentially coordinated to ion Zr^{4+} and Hf^{4+} in 18.6% (weight percent) aqueous ammonia solution than water ligands in its first solvation shell. The solvation structure of Zr^{4+} and Hf^{4+} ions in 18.6% (weight percent) aqueous ammonia solution in the first shell have been characterised as $[Zr(NH_3)_3(H_2O)_5]^{4+}$ and $[Hf(NH_3)_3(H_2O)_5]^{4+}$.

Keywords: QM/MM Molecular Dynamics Simulations, solvation, structure and dynamics