

MEMINIMUMKAN ENERGI SUATU SISTEM

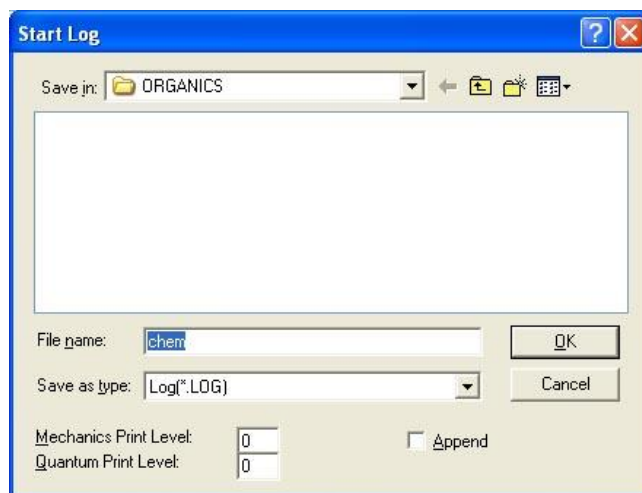
Proses pemimuman energi dilakukan dengan mengubah geometri molekular sistem menuju konformasi yang lebih stabil, yakni struktur molekular yang energinya relatif tidak berubah dengan perubahan sangat kecil pada geometri. Dengan kata lain, **gradien** (atau gaya), yaitu laju perubahan (turunan pertama) energi total terhadap perpindahan dalam arah x , y , atau z pada koordinat Cartesius, mendekati nol, yang dikenal sebagai **titik stasioner** pada permukaan energi potensial. Apabila konformasi yang stabil itu meningkat energinya akibat perubahan kecil pada parameter-parameter geometrik, ia diacu sebagai **minimum**. Jika energi menurun oleh perubahan kecil pada satu atau lebih dimensi, tetapi tidak pada semua dimensi, ia merupakan **titik pelana** (*saddle point*).

Sistem molekular dapat memiliki banyak minimum; yang energinya terendah disebut **minimum global**, sedangkan sisanya disebut **minimum-minimum lokal**. Dalam bab ini, Anda akan menghitung tiga titik stasioner untuk sikloheksana: kursi, perahu, dan biduk-belit. Pada setiap bentuk, dilakukan optimalisasi mekanika molekular, lalu energi mereka dibandingkan untuk menentukan konformasi dengan energi minimum global.

Menyimpan Arsip Log

Baris status menampilkan hasil-hasil yang berkenaan dengan suatu perhitungan. Anda dapat menyimpan pesan ini, dan informasi lainnya yang terkait dengan perhitungan, dalam suatu arsip log. Hal ini memudahkan Anda untuk mencetak, membuat plot, atau menempelkan informasi dari arsip log ke dalam naskah.

Mula-mula klik-kiri File-Start Log, maka muncul kotak dialog Start Log (Gambar 78).



Gambar 78

Anda dapat menggunakan nama arsip patokan (chem.log) atau memasukkan nama lain, yang dapat berekstensi apa saja, pada kotak teks File Name:. Jika Anda menggunakan nama arsip yang sudah ada, saat mengklik-kiri OK, HyperChem akan menanyakan apakah isi arsip itu akan Anda gantikan (*replace*) dengan informasi hasil perhitungan kimiawi yang baru. Jika ya, pilihlah Yes, tetapi jika Anda hanya ingin menambahkan (*append*) informasi itu pada isi arsip lama, pilihlah No. Setelah itu, berilah tanda \surd pada tombol radio Append, dan klik-kiri OK. Untuk latihan ini, Anda gunakan arsip chem.log.

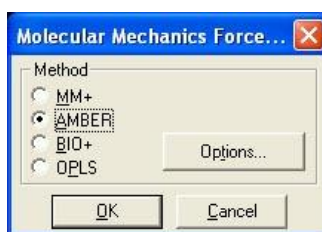
Anda hanya dapat memiliki satu arsip log yang aktif setiap waktu. Jika HyperChem sedang menggunakan arsip log lain, *item* Start Log pada menu File tidak dapat digunakan. Arsip log aktif akan mengumpulkan hasil perhitungan apapun yang Anda lakukan. Informasi

yang dapat disimpan berjumlah 1–9 bergantung pada *settings* yang digunakan untuk Mechanics Print Level dan Quantum Print Level pada kotak dialog Start Log. Disarankan untuk menggunakan nilai 1–3, sebab jika 4–9, arsip log dapat menggunakan beberapa MB selama optimalisasi geometri. Untuk menambahkan komentar pada suatu arsip log, klik-kiri File-Log Comments, lalu ketikkan komentar yang ingin ditambahkan, dan klik-kiri OK.

Memilih Medan Gaya

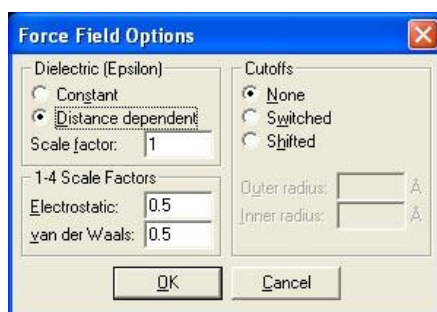
Ada dua macam metode perhitungan yang disediakan oleh HyperChem, yaitu metode mekanika molekular, yang merupakan metode perhitungan Newton klasik, serta metode mekanika kuantum (semiempiris atau *ab initio*). Untuk melakukan optimalisasi mekanika molekular, yang digunakan dalam bab ini, Anda terlebih dulu harus memilih salah satu medan gaya yang disediakan oleh HyperChem. Pembahasan tentang jenis-jenis medan gaya beserta fungsinya berada di luar cakupan penuntun ini.

Pertama-tama, Anda klik-kiri Setup-Molecular Mechanics, lalu pada kotak dialog Molecular Mechanics Force Field (Gambar 79), pilihlah AMBER sebagai medan gaya. Medan gaya ini dikembangkan untuk protein dan asam nukleat, dan memungkinkan Anda memilih simulasi semua-atom atau kesatuan-atom. Pilihan kesatuan-atom memperlakukan kelompok-kelompok atom tertentu sebagai sebuah atom, dengan satu jenis atom.



Gambar 79

Kemudian klik-kiri Options untuk membuka kotak dialog Force Field Options (Gambar 80).



Gambar 80

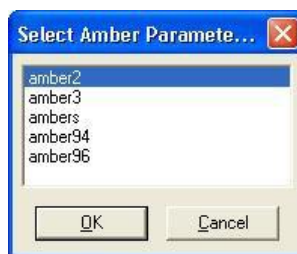
Kotak Dielectric permittivity (Epsilon) digunakan untuk menentukan nilai tetapan dielektrik (ϵ), suatu faktor yang memodifikasi interaksi muatan-muatan (dan potensial elektrostatik). Tersedia dua pilihan, yaitu Constant dan Distance dependent. Pilihan pertama berarti ϵ bernilai konstan, yang cocok untuk sistem dalam fase gas atau dalam pelarut yang tertentu (eksplisit), misalnya air. Pilihan kedua berarti nilai ϵ bergantung pada jarak antaratom, dengan interaksi Coulomb menurun sebanding dengan $1/r^2$ dan bukan $1/r$, yang berguna untuk mensimulasikan pengaruh pelarut. Untuk Constant, $\epsilon = (\text{permitivitas ruang hampa}) \times (\text{faktor skala})$, sedangkan untuk Distance dependent, $\epsilon = (\text{permitivitas ruang hampa}) \times (\text{faktor skala}) \times (\text{pemisahan antaratom})$. Nilai faktor skala minimal 1,0, dan nilai patokan

sebesar 1,0 cocok untuk sebagian besar sistem. Dalam latihan ini, Anda tidak menambahkan pelarut tertentu, maka pilihlah Distance dependent, dan gunakan Scale factor: 1.0.

Pada kotak 1-4 Scale Factors, isikan 0.5 untuk Electrostatic maupun van der Waals. Kedua faktor skala itu dapat bernilai 0–1, tetapi karena parameter-parameter AMBER diturunkan dengan kedua faktor skala itu diset ke 0,5, nilai inilah yang lazim digunakan jika bekerja dengan medan gaya tersebut. Interaksi nonikatan (van der Waals dan elektrostatik) di antara atom-atom yang dipisahkan oleh tepat tiga ikatan akan dikalikan dengan faktor-faktor skala tersebut.

Kotak Cutoffs digunakan untuk menentukan batas jarak dalam menghitung interaksi nonikatan. Pilihan None berarti semua interaksi nonikatan dihitung, dan merupakan patokan untuk sistem *in vacuo*. Untuk sistem molekular dalam kotak periodik, pilihan ini dihindari karena dapat menyebabkan diskontinuitas pada permukaan potensial. Sebagai gantinya, HyperChem memilih Switched. Pilihan ini merupakan suatu fungsi yang memperhalus, yang digunakan dari jejari dalam ke jejari luar, dan secara bertahap menurunkan interaksi nonikatan sampai bernilai nol. Anda dapat menggantinya dengan Shifted, yang juga merupakan fungsi yang memperhalus, tetapi digunakan dari nol ke jejari sebelah luar, dan secara bertahap menurunkan interaksi nonikatan sampai bernilai nol. Sekali lagi, karena Anda tidak menggunakan pelarut tertentu, pilihlah None, lalu klik-kiri OK.

Setelah itu, klik-kiri Setup>Select Parameter Set. Pada kotak dialog Select Amber Parameter Set, pilihlah amber2, dan klik-kiri OK (Gambar 81).

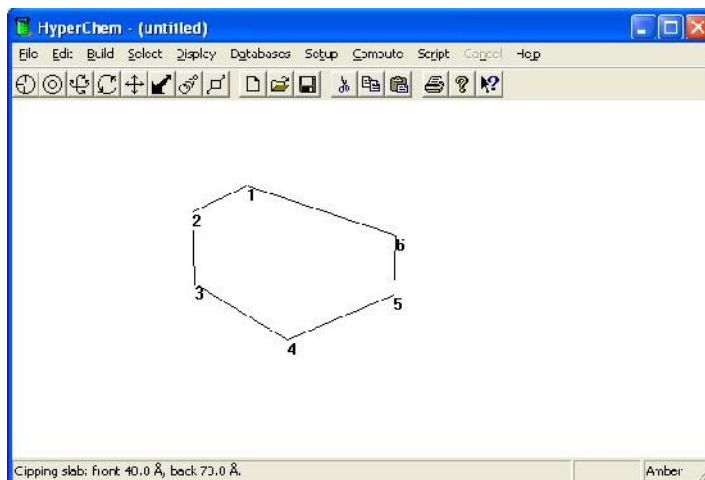


Gambar 81

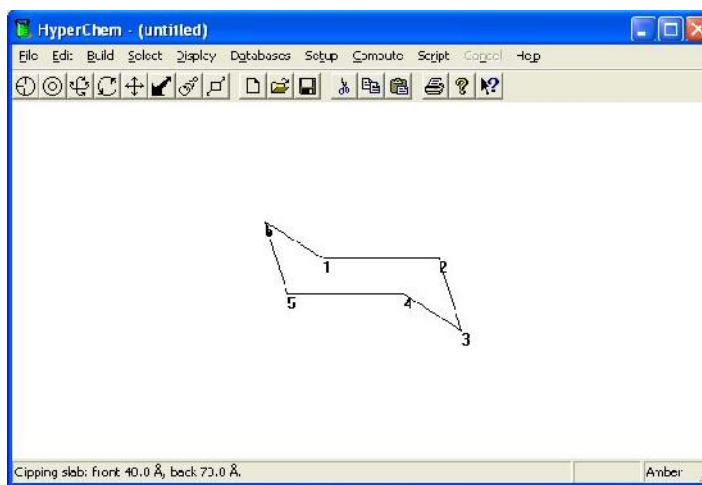
Membangun Sikloheksana Kursi

Latihan 3:

1. Buatlah sketsa dwimatra untuk sikloheksana, lalu beri label angka pada atom-atomnya. Ada banyak kemungkinan sketsa yang Anda buat; salah satunya diberikan berikut ini.



2. Ubahlah menjadi sketsa trimatra, hilangkan semua atom hidrogen yang ada, lalu putar dan geser struktur sampai menjadi seperti berikut ini.



Simpanlah gambar yang Anda buat dalam arsip sikloheksana.hin pada direktori Latihan.

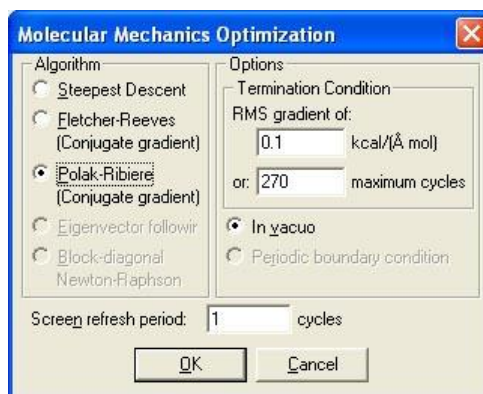
3. Tunjukkan bahwa semua ikatan C-C panjangnya $1,54 \text{ \AA}$, semua sudut C-C-C besarnya $109,47^\circ$ (tetrahedral) dan semua sudut torsi C-C-C-C besarnya 60° (konformasi silang).

Melakukan Perhitungan Titik Tunggal

Perhitungan titik tunggal (*single point calculation*) berguna untuk memperoleh energi total dalam kcal mol^{-1} dan gradien akar-purata-kuadrat (RMS) dalam $\text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ untuk konfigurasi saat itu dari suatu sistem molekular atau dari atom-atom terpilih. Lakukan perhitungan titik tunggal pada struktur sikloheksana yang Anda buat pada Latihan 3 dengan mengklik-kiri Compute-Single Point. (Perhatikan munculnya ikon Newton saat berlangsungnya perhitungan mekanika molekular.) Setelah perhitungan selesai, pada baris status akan tertera Energy = 1.64 dan Gradient = 3.02, yang secara otomatis disimpan dalam arsip chem.log. Dengan gradien yang cukup besar (3,02), dapat dikatakan bahwa struktur sikloheksana yang dibuat oleh Model Builder bukanlah suatu minimum lokal menggunakan medan gaya AMBER. Anda akan mengoptimumkan struktur tersebut pada subbab berikut.

Mengoptimumkan Struktur

Pada menu Compute pilihlah *item* Geometry Optimization untuk membuka kotak dialog Molecular Mechanics Optimization (Gambar 82).



Gambar 82

Pada kotak Algorithm, tersedia lima pilihan metode algoritme (dua di antaranya tidak aktif) yang dapat digunakan oleh HyperChem untuk menghitung geometri dengan energi potensial minimum dari suatu sistem molekular atau atom-atom terpilih. Kelima metode itu tidak akan dibahas secara rinci dalam penuntun ini. Untuk tujuan umum, metode Polak Ribiere merupakan pengoptimalisasi yang baik, maka Anda pilih metode tersebut. Baik metode Fletcher-Reeves maupun Polak-Ribiere melakukan serangkaian pencarian (atau siklus) satu-dimensi dalam arah gradien konjugat (negatif dari gradien saat itu).

Kotak Termination condition digunakan untuk mengeset kondisi (gradien RMS atau siklus maksimum) untuk mengakhiri perhitungan. Kisaran praktis untuk nilai gradien RMS ialah 10^{-3} –0.1. Nilai kurang dari 10^{-3} tidak mungkin karena adanya galat pembulatan numeris, sedangkan nilai lebih dari 0,1 dapat digunakan untuk perhitungan kira-kira secara cepat. Anda gunakan nilai patokan untuk gradien RMS, yaitu 0.1. Sementara itu, kisaran praktis untuk jumlah siklus maksimum ialah 100–1000. Anda gunakan pula nilai patokan-nya, yaitu 270 ($15 \times$ jumlah atom dalam sikloheksana).

Untuk peubah lainnya, Anda gunakan kondisi patokan, yakni ‘In vacuo’ aktif dan Screen refresh period: 1 cycles. Pilihan ‘In vacuo’ berarti perhitungan dilakukan tanpa kondisi batas periodik. Ini menjadi satu-satunya pilihan apabila sistem tidak diset dalam kotak periodik. Pilihan ‘Periodic boundary conditions’ ialah kebalikan dari ‘In vacuo’, dan hanya aktif jika Anda telah menggunakan pilihan menu Periodic Box. Sementara itu, Screen refresh period merupakan frekuensi menunjukkan hasil perhitungan pada ruang kerja selama siklus optimalisasi. Nilainya dapat berupa bilangan bulat dari 1 sampai 32,767.

Setelah semua peubah untuk optimalisasi Anda set, perhitungan dapat dilakukan dengan klik-kiri OK. Optimalisasi geometri dimulai, dan informasi tentang proses itu ditampilkan pada baris status. Setelah beberapa waktu, proses selesai, dan pada baris status, akan tertera Energy = 1.33 dan Gradient = 0.07. Tampak bahwa optimalisasi (peminimuman energi) menurunkan gradien dengan sangat bermakna. Jumlah siklus ialah jumlah arah pencarian yang digunakan, sedangkan jumlah titik ialah jumlah evaluasi energi dan gradien.

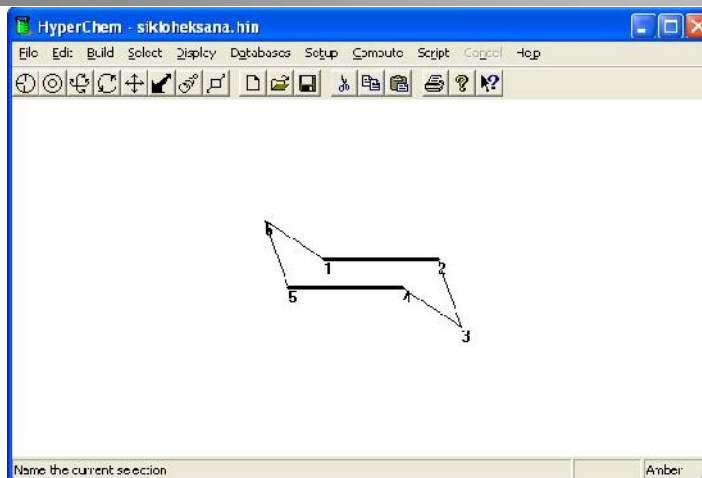
Latihan 4:

1. Tunjukkan bahwa akibat peminimuman energi, panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut torsi sistem berturut-turut berubah menjadi 1,53 Å; 110,2°; dan 58,0°.
2. Pada arsip log, berilah komentar berikut:
‘Struktur sikloheksana dengan energi minimum lokal memiliki sudut ikatan yang sedikit lebih besar daripada tetrahedral, sedangkan sudut torsinya menurun 2° dibandingkan dengan struktur yang dibangun oleh model.’

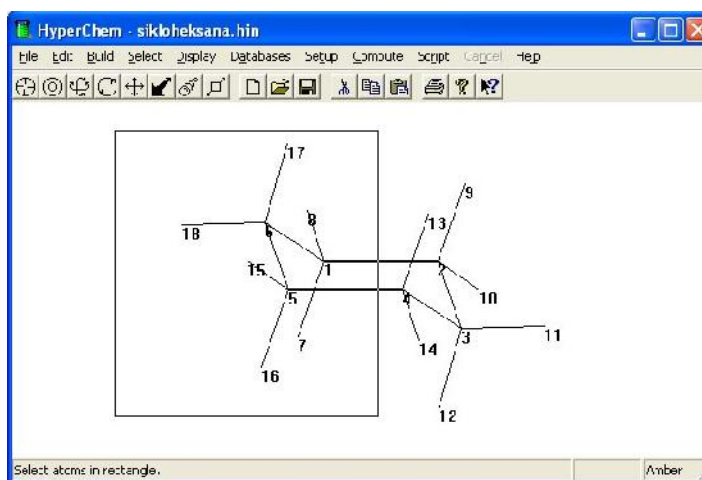
Mengubah Sikloheksana Kursi Menjadi Perahu

Anda dapat mengubah konformasi kursi menjadi perahu dengan mencerminkan salah satu ujung molekul sikloheksana. Caranya ialah sebagai berikut.

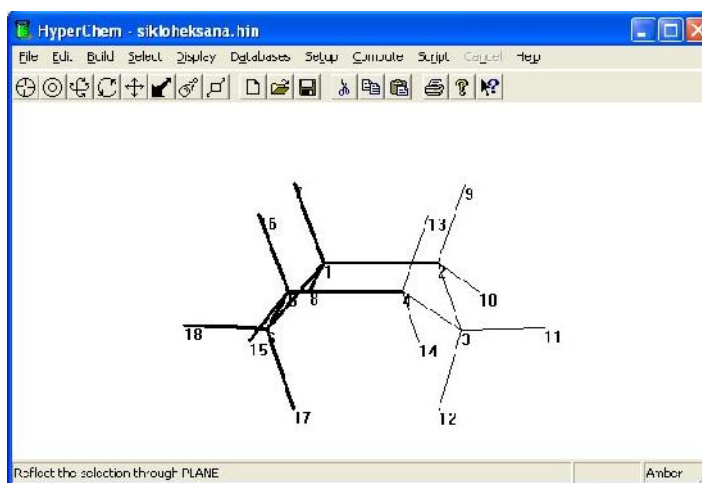
1. Pastikan bahwa *item* Multiple Selections pada menu Select aktif, lalu buatlah bidang cermin dengan memilih ikatan 1-2 dan 4-5 (Gambar 83), dan namai pilihan itu ‘PLANE’.
2. Tampilkan atom-atom hidrogen pada sikloheksana jika perlu, dan buatlah daerah pemilihan persegi panjang yang mencakup semua atom (karbon dan hidrogen) pada salah satu sisi dari ikatan-ikatan terpilih tadi (misalnya, Gambar 84).
3. Klik-kiri Edit-Reflect, maka atom-atom terpilih akan dicerminkan pada bidang PLANE, dan diperoleh konformasi perahu dari sikloheksana (Gambar 85).



Gambar 83

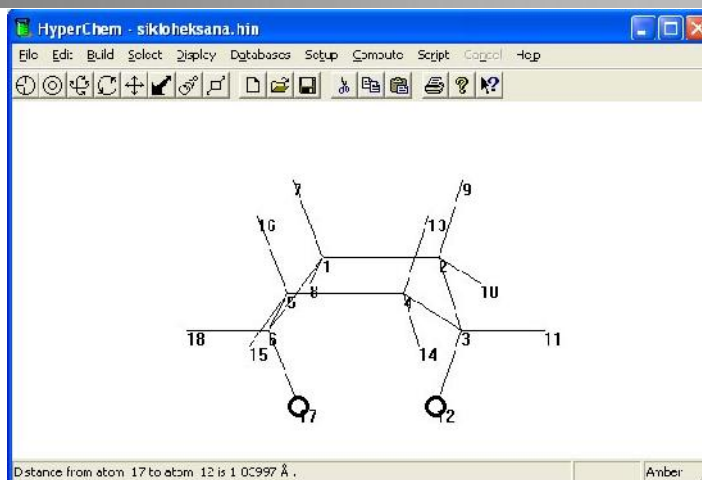


Gambar 84



Gambar 85

Klik-kanan pada daerah kosong untuk membatalkan semua pilihan sebelumnya, lalu ukurlah jarak antara atom-atom hidrogen aksial pada C3 dan C6 (Gambar 86).



Gambar 86

Jarak yang tertera pada baris status hanya 1,84 Å. Jarak ini sangat dekat untuk atom-atom yang tidak berikatan dan menimbulkan apa yang disebut ‘interaksi tiang-bendera’, yang menyebabkan kurang stabilnya konformasi perahu.

Latihan 5:

Optimumkan konformasi perahu dari sikloheksana, dengan menggunakan peubah-peubah yang sama seperti pada optimalisasi konformasi kursi. Berapakah nilai energi dan gradien serta jarak antara kedua atom hidrogen aksial pada konformasi perahu yang optimum ini?

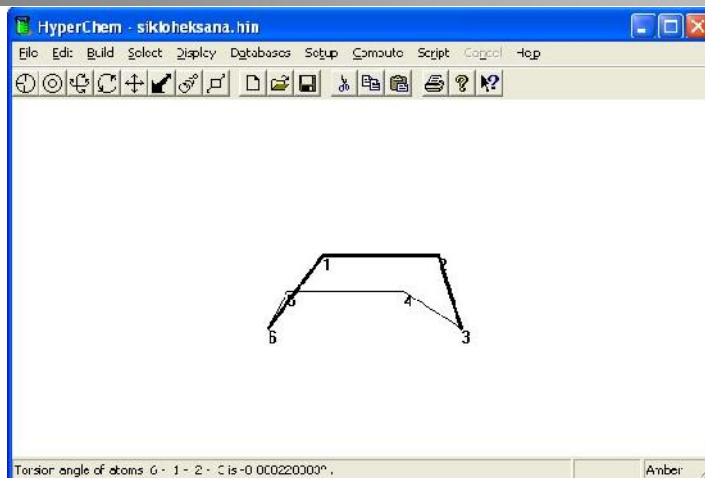
Jawaban: Energy: 8.31; Gradient: 0.08; H-H distance: 2.28 Å.

Perhatikan bahwa meminimuman energi membuat struktur perahu menjadi semakin datar dan kedua atom hidrogen aksial akan semakin menjauh satu sama lain. Bidang simetri pada struktur awal akan menyeimbangkan semua gaya yang tegak lurus pada bidang itu. Arah pencarian pengoptimalisasi didasarkan pada gaya-gaya ini, maka semua arah pencarian memiliki bidang simetri yang sama. Karena itu, konformasi perahu optimum merupakan suatu titik pelana, yang menjadi minimum terhadap semua dimensi, kecuali terhadap bidang simetri.

Mengubah Sikloheksana Perahu Menjadi Biduk-Belit

Sebelum mengubah sikloheksana perahu menjadi biduk-belit, klik-kanan pada daerah kosong untuk membatalkan semua pilihan sebelumnya, lalu inaktifkan *item* Show Hydrogens pada menu Display. Setelah itu, lakukanlah prosedur berikut ini.

1. Pilihlah sudut torsi empat-atom karbon dengan secara berurutan memilih ikatan 6-1, 1-2, dan 2-3 (Gambar 87).



Gambar 87

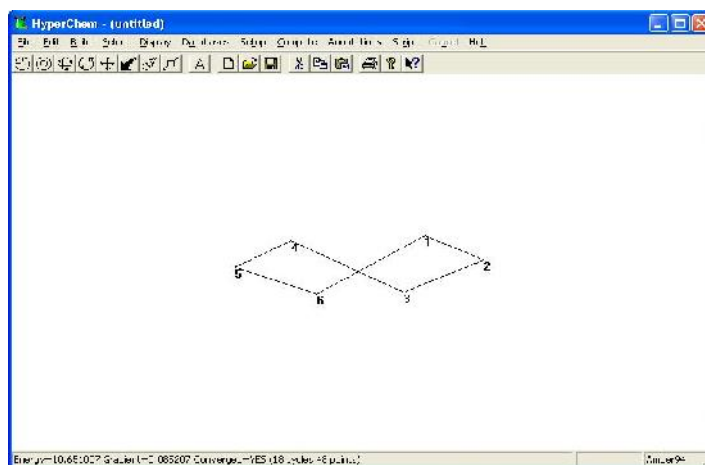
2. Klik-kiri Build-Constrain Bond Torsion. Pada kotak dialog Constrain Bond Torsion (Gambar 88), pilih Other dan ketik 30, lalu klik-kiri OK.



Gambar 88

Posisi karbon-6 akan diubah sedemikian rupa sehingga diperoleh sudut torsi empat-atom karbon sebesar 30° . Apabila Anda melakukan pemilihan ikatan dengan urutan sebaliknya, maka posisi karbon-3 yang akan diubah.

3. Batalkan pilihan atas torsi dengan klik-kanan pada daerah kosong.
4. Klik-kiri Build-Add H and Model Build atau klik-kiri dua kali *Selection tool* untuk memperoleh tampilan seperti pada Gambar 89.



Gambar 89

Latihan 6:

Optimumkan konformasi biduk-belit dari sikloheksana, dengan menggunakan peubah-peubah yang sama seperti pada optimalisasi konformasi kursi. Berapakah nilai energi dan gradien dari konformasi biduk-belit yang optimum ini? Setelah itu, pada arsip log berilah komentar berikut: ‘Bentuk biduk-belit dari sikloheksana ialah minimum lokal sejati.’

Jawaban: Energy: 7,22; Gradient: 0,07.

Analisis Hasil

Tabel 3 meringkaskan energi dan gradien untuk ketiga konformasi sikloheksana setelah optimalisasi geometri.

Tabel 3

	Kursi	Perahu	Biduk-belit
Energi	1,33	8,31	7,22
Gradien	0,07	0,08	0,07

Struktur kursi dan biduk-belit memiliki energi lebih rendah daripada struktur perahu, dan bentuk kursi merupakan minimum global. Energi mutlak untuk perhitungan-perhitungan ini tidak bermakna, tetapi Anda dapat membandingkan energi relatif dengan percobaan (Tabel 4).

Tabel 4

	HyperChem	Eksperimental
ΔE (perahu–kursi)	6,98	6,9
ΔE (biduk belit–kursi)	5,89	5,3

Menutup Arsip Log

Untuk berhenti merekam arsip log, klik-kiri File-Stop Log. Tanggal dan waktu saat Anda berhenti merekam akan dicantumkan. Anda dapat membukanya kembali menggunakan penyunting teks seperti Notepad, atau Write yang tercakup dalam Microsoft Windows, atau WordPad yang tercakup dalam Windows 95. Jika muncul kotak pesan peringatan “*Do you want to convert ...*”, pilihlah No Conversion.