

## Investigasi DFT terhadap Stabilitas dan Perilaku Ionisasi Senyawa Kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$ ( $n = 1-4$ )

Ridho Bonaventura<sup>1\*</sup>, Rosalinda Z. Maarebia<sup>1</sup>, Dwi Putra Wijaya<sup>1</sup>, Nurharis Munandar<sup>1</sup>, Fajar Hutagalung<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi

\*Email korespondensi: ridho.bonaventura@unsrat.ac.id

### ABSTRAK

Pemahaman mengenai hubungan antara kestabilan dan proses ionisasi pada senyawa kompleks logam penting dalam pengembangan material fungsional dan sistem berbasis logam transisi. Penelitian ini bertujuan mengkaji pengaruh jumlah ligan  $\text{NH}_3$  terhadap kestabilan, sifat elektronik, dan karakteristik ionisasi kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$  ( $n = 1-4$ ) menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT). Optimasi geometri dilakukan untuk memperoleh struktur paling stabil, sedangkan analisis kestabilan dilakukan melalui energi pembentukan, energi stabilisasi, dan celah energi HOMO–LUMO. Karakteristik ionisasi dievaluasi menggunakan pendekatan AIP dan VIP dari hasil perhitungan optimasi dan frekuensi. Penelitian ini dilakukan secara komputasi dan perhitungan dilakukan dengan menggunakan basis set 6-311++ G (d,p) untuk senyawa  $\text{NH}_3$ , dan LANL2DZ ECP – B3LYP untuk unsur Ag & ion  $\text{Ag}^+$ , dan untuk senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1-4$ ) pada proses optimasi geometri. Sedangkan pada perhitungan *opt+freq* (optimasi dan frekuensi) untuk senyawa-senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$  ( $n=1-4$ ) dan  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1-4$ ) digunakan basis set yang berbeda, yaitu SDD-ECP dengan fitting set DEF2SV. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan ligan  $\text{NH}_3$  meningkatkan kestabilan termodinamika kompleks, dengan  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]$  sebagai spesies paling stabil. Analisis HOMO–LUMO menunjukkan bahwa  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$  memiliki kestabilan kinetik tertinggi. Nilai AIP dan VIP menurun secara bertahap seiring bertambahnya jumlah ligan, yang mengindikasikan peningkatan densitas elektron pada pusat logam Ag dan kemudahan pelepasan elektron. Hasil ini juga memberikan pemahaman yang lebih komprehensif mengenai peran ligan dalam mengatur kestabilan dan sifat elektronik kompleks perak–amonias, serta menjadi landasan teoritis bagi pengembangan material berbasis perak yang lebih efektif.

Kata Kunci: Ag, stabilitas, DFT, VIP, AIP

### ABSTRACT

Understanding the relationship between stability and ionization processes in metal complexes is important for the development of functional materials and transition metal–based systems. This study aimed to investigate the effect of the number of  $\text{NH}_3$  ligands on the stability, electronic properties, and ionization characteristics of  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$  complexes ( $n = 1-4$ ) using Density Functional Theory (DFT). Geometry optimization was performed to obtain the most stable structures, while stability was evaluated through formation energy, stabilization energy, and HOMO–LUMO energy gap analyses. Ionization characteristics were assessed using Adiabatic Ionization Potential (AIP) and Vertical Ionization Potential (VIP) calculations based on optimized geometries and frequency analyses. Computational calculations were carried out using the 6-311++G(d,p) basis set for  $\text{NH}_3$  and the LANL2DZ effective core potential (ECP) combined with the B3LYP functional for Ag and  $\text{Ag}^+$  species during geometry optimization of the  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  complexes ( $n = 1-4$ ). For geometry optimization and frequency calculations of neutral and ionized complexes, the SDD-ECP basis set with the DEF2SV fitting set was employed. The results showed that increasing the number of  $\text{NH}_3$  ligands enhanced the thermodynamic stability of the complexes, with  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]$  exhibiting the highest stability. HOMO–LUMO analysis indicated that  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$  possessed the greatest kinetic stability. Both AIP and VIP values decreased progressively with increasing ligand coordination, indicating higher electron density around the Ag center and a greater tendency for electron removal. These findings provide deeper insight into the role of ligands in governing the stability and electronic properties of silver–ammonia complexes and offer a theoretical basis for the development of more effective silver-based materials.

Keywords: Ag, stability, DFT, VIP, AIP

## PENDAHULUAN

Senyawa kompleks perak-amoniam,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ , merupakan salah satu sistem koordinasi sederhana yang penting untuk memahami interaksi antara logam transisi dan ligan. Kompleks logam-amoniam merupakan sistem model yang penting dalam kimia koordinasi untuk mempelajari interaksi logam-ligan. Kompleks perak-amoniam secara khusus menarik perhatian karena relevansinya dalam proses kompleksasi, katalisis, dan pengembangan material berbasis perak. Berbagai penelitian telah menunjukkan bahwa jumlah ligan  $\text{NH}_3$  berpengaruh terhadap kestabilan dan sifat elektronik senyawa kompleks, namun kajian mengenai perubahan sifat tersebut akibat proses ionisasi masih relatif terbatas. Padahal ionisasi dapat menyebabkan redistribusi muatan yang berpengaruh pada stabilitas dan reaktivitas senyawa kompleks tersebut. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan mengkaji struktur elektronik dan efek ionisasi pada senyawa kompleks  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1-4$ ) menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT).

Telah banyak studi komputasi yang meneliti struktur dan sifat elektronik kluster perak dalam keadaan netral, kationik, maupun anionik. Penelitian-penelitian ini seringkali memanfaatkan metode DFT untuk mengoptimalkan struktur dan menghitung parameter seperti energi ikatan, potensial ionisasi, afinitas elektron, dan frekuensi vibrasi, yang kemudian dibandingkan dengan data eksperimental untuk validasi (McKee & Samokhvalov, 2017). Pemilihan fungsional DFT dan basis set menjadi krusial dalam studi kluster perak, mengingat bahwa fungsional yang berbeda dapat menghasilkan hasil kualitatif yang bervariasi secara signifikan, terutama untuk kluster Ag dengan bilangan koordinasi 3 & 4. Sejumlah studi teoritis telah menginvestigasi struktur geometris kluster atom perak (Mohammadi, *et al.*, 2023). DFT merupakan salah satu metode kimia komputasi yang banyak digunakan untuk mempelajari struktur elektronik, sifat energetika, dan reaktivitas suatu sistem molekuler dengan tingkat akurasi yang baik serta biaya komputasi yang relatif efisien. Metode ini didasarkan pada konsep bahwa energi total suatu sistem dapat dinyatakan sebagai fungsi dari kerapatan elektron, sehingga memungkinkan perhitungan berbagai sifat molekul tanpa harus menyelesaikan fungsi gelombang banyak elektron secara eksplisit (Cramer, 2004). Oleh karena itu, DFT telah menjadi pendekatan yang luas digunakan dalam kajian senyawa koordinasi dan kompleks logam transisi untuk memahami hubungan antara struktur, stabilitas, dan sifat elektronik sistem.

Metode *Density Functional Theory* telah menjadi pendekatan komputasi yang sangat efektif untuk meneliti struktur elektronik, geometris, dan vibrasi dari berbagai sistem kimia, termasuk kluster logam dan senyawa kompleks organologam (Vuong, *et al.*, 2020). Pendekatan ini memungkinkan evaluasi akurat terhadap energi total, yang merupakan dasar untuk menghitung energi pembentukan, potensial ionisasi, dan afinitas elektron, terutama pada studi interaksi ligan-logam yang senyawa kompleks (Bonaventura, *et al.*, 2025). Fungsional DFT dan basis set yang berbeda dapat menghasilkan hasil kualitatif yang signifikan, terutama untuk kluster Ag. Dalam konteks ini, penggunaan fungsional hibrida seperti B3LYP sering dipilih untuk menyelidiki sifat elektronik nanokluster bimetalik seperti  $\text{Ag}_x\text{Pt}_{10-x}$ , dengan set basis seperti LANL2DZ yang digunakan untuk atom Ag dan Pt (Srivastava, 2021). Penggunaan fungsional terkoreksi jarak jauh juga telah terbukti meningkatkan akurasi dalam memprediksi spektrum absorpsi kluster logam, termasuk perak, dengan mengatasi masalah kesalahan swa-interaksi (*self-interaction error*) yang melekat pada fungsional GGA standar. Pemilihan fungsional tukar-korelasi yang tepat, seperti PBE, BLYP, dan B3LYP, beserta basis set yang sesuai, menjadi krusial dalam kajian struktur elektronik dan sifat optik kluster logam, termasuk sistem perak (Husch, *et al.*, 2018).

Perhitungan optimasi geometri (geometry optimization) dan frekuensi vibrasi (frequency calculation) merupakan tahapan penting dalam metode DFT untuk memperoleh struktur molekul yang paling stabil serta memastikan bahwa struktur tersebut berada pada titik minimum permukaan energi potensial. Optimasi geometri dilakukan dengan meminimalkan energi total sistem melalui penyesuaian koordinat atom secara iteratif, sedangkan perhitungan frekuensi digunakan untuk memverifikasi kestabilan struktur melalui tidak adanya frekuensi imajiner. Selain itu, analisis frekuensi juga menghasilkan parameter termodinamika seperti *Zero-Point Energy* (ZPE), entalpi, dan Energi Bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) yang penting dalam evaluasi kestabilan serta sifat elektronik suatu senyawa kompleks (Cramer, 2004). Analisis ini juga mempertimbangkan energi solvasi melalui teori medan reaksi swa-konsisten untuk memetakan dampak lingkungan pelarut terhadap stabilitas senyawa kompleks.

Evaluasi termokimia tersebut selanjutnya dilengkapi dengan penentuan *zero-point vibrational energy* untuk memastikan akurasi data termodinamika pada tingkat energi bebas Gibbs (Hu, *et al.*, 2024).

Metode *Vertical Ionization Potential* (VIP) dihitung dengan mencari selisih energi total antara status netral dan kation pada geometri yang teroptimasi tanpa relaksasi geometris tambahan. Pendekatan ini memungkinkan estimasi efisien energi yang dilepaskan selama pelepasan elektron terluar dari orbital molekuler yang didominasi oleh karakter logam Ag (Dixit, *et al.*, 2022). Selain itu, *Adiabatic Ionization Potential* (AIP) juga ditentukan dengan mengoptimalkan geometri kation secara penuh untuk mencerminkan stabilitas struktural setelah kehilangan elektron, yang memberikan gambaran lebih komprehensif mengenai reaktivitas senyawa kompleks  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$  pada kondisi transisi (Attar, *et al.*, 2018). Perbandingan antara kedua nilai potensial ionisasi ini memberikan wawasan mendalam mengenai reorganisasi struktural yang terjadi pasca-ionisasi, terutama dalam mengukur stabilitas ikatan Ag-N terhadap pengaruh gaya tolak-menolak elektrostatik (Aranda, *et al.*, 2019). Selain itu, penentuan energi pembentukan melalui perhitungan selisih energi antara senyawa kompleks dan fragmen-fragmen penyusunnya dilakukan dengan memperhitungkan kontribusi energi dispersi untuk mengevaluasi kekuatan koordinasi ligan terhadap pusat logam perak (Shi, *et al.*, 2023).

Penelitian mengenai senyawa kompleks perak–amonia  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$  telah banyak dilakukan, terutama terkait energi ikatan, struktur koordinasi, dan sifat interaksi logam–ligan menggunakan pendekatan eksperimen maupun *Density Functional Theory* (DFT). Berbagai studi menunjukkan bahwa interaksi Ag–N dipengaruhi oleh jumlah ligan  $\text{NH}_3$  yang terikat dan memiliki karakter donor–akseptor yang cukup kuat. Namun, penelitian sebelumnya umumnya hanya membahas sistem netral atau kationik secara terpisah, sehingga pengaruh ionisasi terhadap perubahan kestabilan, struktur elektronik, dan distribusi muatan belum dipelajari secara menyeluruh. Oleh karena itu, novelty penelitian ini terletak pada kajian terpadu antara energi pembentukan, potensial ionisasi adiabatik dan vertikal, serta redistribusi muatan pada senyawa kompleks  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1-4$ ) dalam satu pendekatan komputasi yang sistematis. Pendekatan ini memberikan sudut pandang baru dalam memahami respons elektronik senyawa kompleks perak terhadap proses ionisasi pada berbagai ukuran atau jumlah ligan.

Melalui pendekatan tersebut, penelitian ini diharapkan mampu menjelaskan mekanisme stabilisasi senyawa kompleks setelah ionisasi serta peran ligan  $\text{NH}_3$  dalam mendelokalikasi muatan dan memodulasi sifat elektronik sistem. Hasil yang diperoleh tidak hanya dapat melengkapi kekosongan kajian pada literatur sebelumnya, tetapi juga memberikan dasar teoritis yang lebih kuat untuk pengembangan studi kimia koordinasi dan material yang berbasis logam perak. Dengan demikian, penelitian ini memiliki potensi kontribusi ilmiah yang relevan dan bernilai publikasi, karena menggabungkan aspek kestabilan termodinamika, sifat elektronik, dan efek ionisasi secara komprehensif dalam satu studi. Penelitian ini diharapkan dapat menjadi dasar teoritis dalam pengembangan material dan sistem katalitik berbasis perak yang lebih stabil dan responsif secara elektronik, sehingga berpotensi mendukung aplikasi pada bidang sensor kimia, katalisis, dan teknologi material fungsional berbasis logam transisi.

## BAHAN DAN METODE

Penelitian ini dilakukan dengan metode kimia komputasi menggunakan perangkat keras seperangkat laptop dan perangkat lunak Gaussian09 untuk menjalankan perhitungan komputasi dan GaussView 6.0.1 untuk pembuatan struktur molekuler dan analisis *band gap*. Basis set yang digunakan pada penelitian ini adalah 6-3111++ G (d,p) untuk senyawa  $\text{NH}_3$ , dan LANL2DZ ECP – B3LYP untuk unsur Ag & ion  $\text{Ag}^+$ , dan untuk senyawa senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1-4$ ) pada proses optimasi geometri. Sedangkan pada perhitungan *opt+freq* (optimasi dan frekuensi) untuk senyawa-senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$  ( $n=1-4$ ) dan  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1-4$ ) digunakan basis set yang berbeda, yaitu SDD-ECP dengan fitting set DEF2SV. Seluruh perhitungan dilakukan menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) pada tingkat teori *uPBEPBE (unrestricted)*. Optimasi geometri dan analisis frekuensi dilakukan untuk memastikan bahwa struktur yang diperoleh merupakan titik minimum sejati tanpa frekuensi imajiner. Atom Ag dimodelkan menggunakan *effective core potential* (ECP) Stuttgart/Dresden (SDD) beserta basis set terkaitnya.

Pada perhitungan *opt+freq* (optimasi dan frekuensi), basis set Stuttgart/Dresden (SDD) dipilih untuk atom Ag dan senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$  ( $n=1-4$ ) dan  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  (karena mampu

memberikan pendekatan perhitungan yang lebih baik terhadap sifat elektronik dan efek relativistik pada logam transisi berat dibandingkan basis set LANL2DZ. Pada senyawa senyawa kompleks Ag, interaksi antara atom logam dan ligan sangat dipengaruhi oleh orbital d serta distribusi elektron di sekitar pusat logam. Oleh karena itu, diperlukan basis set yang dapat merepresentasikan elektron valensi secara lebih akurat agar hasil perhitungan menjadi lebih reliabel. Penggunaan SDD juga didukung oleh adanya *relativistic effective core potential* yang mampu menggambarkan efek relativistik atom Ag dengan lebih baik, sehingga menghasilkan prediksi geometri, energi ikatan, dan distribusi muatan yang lebih mendekati data eksperimen. Dibandingkan LANL2DZ, SDD dilaporkan memberikan hasil yang lebih stabil dan akurat pada perhitungan senyawa kompleks logam transisi, khususnya untuk analisis struktur elektronik dan interaksi logam–ligan pada senyawa kompleks perak (Xu & Truhlar, 2012).

### Optimasi Geometri

Optimasi geometri hanya dilakukan untuk unsur Ag, ion Ag<sup>+</sup>, senyawa NH<sub>3</sub>, dan senyawa senyawa kompleks [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> (n=1-4). Prosedur ini dilakukan dengan membuat permodelan strukturnya dengan *software* GaussView 6.0.16, yang kemudian diinput pada program Gaussian09 dan dilakukan perhitungan optimasi geometri dengan metode DFT tingkat teori B3LYP menggunakan basis set 6-3111++ G (d,p) untuk senyawa NH<sub>3</sub>, dan LANL2DZ ECP – B3LYP untuk unsur Ag & ion Ag<sup>+</sup>, dan untuk senyawa senyawa kompleks [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> (n=1-4) data yang didapat setelah perhitungan diolah dan diinterpretasikan.

Perhitungan optimasi geometri ini bertujuan untuk menentukan fungsi gelombang dan energi yang ditentukan atas dasar geometri awal yang akan terus menerus dioptimasi sampai didapatkan optimasi geometri yang memberikan energi terendah. Hal ini dilakukan dengan cara menghitung gaya antar atom dalam molekul dengan mengevaluasi gradien energi (*first derivative*) terhadap koordinat atom secara analitis. Hasil dari optimasi geometri ini adalah struktur yang paling stabil dari senyawa senyawa kompleks. Untuk stabilitas senyawa senyawa kompleks dapat dihitung dengan rumus berikut ini:

$$\Delta E_{stb} = E_{MLn} - E_M - E_{Ln} \quad (1)$$

dengan n = 1 – 4

Untuk *band gap* struktur hasil optimasi geometri dilakukan visualisasi orbital dengan MO editor pada program GaussView 6.0.1 sehingga didapatkan nilai energi pada elektron di tingkat HOMO dan LUMO. Celah pita energi (*band gap*) menunjukkan kestabilan kinetik senyawa tersebut, semakin besar maka akan elektron akan lebih sulit tereksitasi, sehingga senyawa sulit bereaksi, begitu pula sebaliknya (Bonaventura, *et al.*, 2025). Kemudian data visualisasi orbital yang didapat dihitung dengan rumus dibawah ini untuk mendapatkan *band gap*:

$$\text{Band Gap } (\Delta E) = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2)$$

Dari data hasil perhitungan optimasi geometri kita akan mendapatkan nilai-nilai  $E_{MLn}$ ,  $E_M$ ,  $E_{Ln}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  dan  $E_{\text{HOMO}}$ .

### Optimasi + Frekuensi (*opt+freq*)

Perhitungan optimasi geometri (*geometry optimization*) dan frekuensi vibrasi (*frequency calculation*) merupakan tahap penting dalam studi *Density Functional Theory* (DFT) pada senyawa kompleks Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 1–4). Proses ini juga memberikan informasi mengenai panjang ikatan, sudut ikatan, dan bentuk koordinasi senyawa kompleks perak-amonias. Setelah optimasi selesai, perhitungan frekuensi vibrasi dilakukan untuk memastikan bahwa struktur yang diperoleh benar-benar berada pada titik minimum permukaan energi potensial, yang ditandai dengan tidak adanya frekuensi imajiner. Selain itu, perhitungan frekuensi menghasilkan parameter termodinamika penting seperti *Zero-Point Energy* (ZPE), entalpi, dan Energi Bebas Gibbs yang digunakan dalam analisis kestabilan serta energi pembentukan senyawa kompleks.

Data energi hasil perhitungan optimasi dan frekuensi juga digunakan untuk menentukan potensial ionisasi senyawa kompleks Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Potensial ionisasi menunjukkan energi yang diperlukan untuk melepaskan satu elektron dari spesies netral menjadi kation (Li, *et al.*, 2008). Dalam pendekatan DFT, potensial ionisasi adiabatik (*Adiabatic Ionization Potential/AIP*) dihitung



**Kestabilan senyawa senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1-4$ )**Tabel 1. Perbandingan nilai energi/panas pembentukan dan celah energi (*band gap*) senyawa senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1-4$ ) dari perhitungan optimisasi geometri dengan metode DFT

n NH <sub>3</sub>	$\Delta H_f$ (Hartree)	$\Delta E_{\text{stb}}$ (kJ/mol)	E HOMO (Hartree)	E LUMO (Hartree)	Band Gap (eV)
1	-202,105	-210,040	-0,505	-0,297	5,660
2	-258,732	-409,578	-0,444	-0,197	6,721
3	-315,306	-469,964	-0,397	-0,170	6,177
4	-371,874	-514,598	-0,361	-0,142	5,960

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 1, data panas pembentukan ( $\Delta H_f$ ) dan energi stabilisasi senyawa kompleks ( $\Delta E_{\text{stb}}$ ) dari  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1-4$ ) digunakan untuk menentukan stabilitas termodinamika dari sistem kompleks tersebut. Senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$  menunjukkan nilai  $\Delta H_f$  dan  $\Delta E_{\text{stb}}$  yang paling rendah dibandingkan senyawa kompleks lainnya. Kondisi ini mengindikasikan bahwa senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$  memiliki tingkat kestabilan termodinamika yang paling tinggi. Nilai entalpi pembentukan ( $\Delta H_f$ ) yang semakin negatif menandakan bahwa proses pembentukan senyawa kompleks berlangsung dengan pelepasan energi yang lebih besar, sehingga produk yang dihasilkan berada pada keadaan energi yang lebih rendah dan lebih stabil. Dalam sistem senyawa kompleks koordinasi, fenomena ini mencerminkan terbentuknya interaksi yang kuat antara logam pusat dan ligan, sehingga struktur senyawa kompleks menjadi lebih mantap secara energi. Selain itu, nilai  $\Delta E_{\text{stb}}$  yang paling rendah pada senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$  semakin memperkuat indikasi kestabilannya, karena menunjukkan bahwa senyawa kompleks tersebut berada pada konfigurasi energi yang lebih menguntungkan dibandingkan senyawa kompleks lain yang diteliti. Dengan demikian, semakin rendah nilai  $\Delta H_f$  dan  $\Delta E_{\text{stb}}$  yang dimiliki suatu senyawa kompleks, maka semakin rendah pula tingkat energinya sehingga senyawa kompleks tersebut cenderung berada pada keadaan yang paling stabil secara termodinamika akibat terbentuknya interaksi logam–ligan yang lebih kuat dan lebih menguntungkan secara energetik.

Dalam studi berbasis DFT, nilai band gap HOMO–LUMO merupakan salah satu parameter elektronik yang penting untuk mengevaluasi kestabilan kinetik dan kecenderungan reaktivitas suatu senyawa, karena mencerminkan energi yang diperlukan untuk proses eksitasi elektron. Celah pita energi (*band gap*), yang didefinisikan sebagai selisih energi antara orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), merupakan salah satu parameter penting yang dapat digunakan untuk mengevaluasi kestabilan kinetik dan reaktivitas suatu senyawa senyawa kompleks. Secara umum, semakin besar nilai band gap, semakin besar pula energi yang dibutuhkan elektron untuk berpindah dari HOMO ke LUMO. Akibatnya, proses eksitasi dan transfer elektron menjadi lebih sulit terjadi, sehingga senyawa cenderung lebih inert dan stabil secara kinetik. Sebaliknya, nilai band gap yang lebih kecil menunjukkan bahwa elektron dapat tereksitasi dengan lebih mudah, yang pada akhirnya meningkatkan kecenderungan senyawa untuk mengalami interaksi atau reaksi kimia.

Berdasarkan data pada Tabel 1, data *band gap* digunakan untuk menentukan stabilitas kinetik dari sistem kompleks tersebut. Senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  memiliki nilai band gap paling rendah, yang mengindikasikan bahwa perpindahan elektron dari HOMO ke LUMO dapat berlangsung lebih mudah dibandingkan senyawa kompleks lainnya. Kondisi ini menunjukkan bahwa senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  memiliki reaktivitas yang lebih tinggi atau bersifat lebih labil. Di sisi lain, senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  menunjukkan nilai band gap tertinggi, yang menandakan adanya kebutuhan energi yang lebih besar untuk terjadinya eksitasi elektron. Hal ini menyebabkan senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  memiliki kecenderungan reaktivitas yang lebih rendah dan kestabilan kinetik yang lebih tinggi. Data ini konsisten dengan teori orbital molekul dan berbagai studi komputasi berbasis DFT yang menjelaskan bahwa molekul dengan celah energi HOMO–LUMO yang besar umumnya lebih stabil terhadap gangguan elektronik dan memiliki kecenderungan yang lebih kecil untuk terlibat dalam proses transfer elektron. Dengan demikian, berdasarkan nilai band gap yang diperoleh, senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  dapat dianggap sebagai senyawa kompleks yang paling stabil secara kinetik,

sedangkan senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  merupakan senyawa kompleks yang paling reaktif dalam seri senyawa kompleks yang dikaji.

Secara keseluruhan, hasil perhitungan ini menunjukkan bahwa kestabilan senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  dipengaruhi oleh dua aspek yang saling melengkapi, yaitu kestabilan termodinamika dan kestabilan kinetik. Berdasarkan parameter termodinamika, pembentukan kompleks menjadi semakin menguntungkan seiring meningkatnya jumlah ligan yang berkoordinasi dengan atom Ag, yang ditunjukkan oleh kecenderungan sistem mencapai keadaan energi yang lebih rendah dan lebih stabil akibat penguatan interaksi logam–ligan. Di sisi lain, analisis kestabilan kinetik melalui celah energi HOMO–LUMO menunjukkan bahwa setiap kompleks memiliki tingkat ketahanan yang berbeda terhadap gangguan elektronik dan proses transfer elektron. Kompleks dengan celah energi yang lebih besar cenderung lebih stabil secara kinetik karena memerlukan energi yang lebih tinggi untuk mengalami eksitasi elektron, sedangkan kompleks dengan celah energi yang lebih kecil memiliki kecenderungan reaktivitas yang lebih tinggi. Hasil ini menunjukkan bahwa kestabilan termodinamika dan kestabilan kinetik tidak selalu dicapai oleh spesies yang sama, sehingga evaluasi keduanya diperlukan untuk memperoleh gambaran yang lebih menyeluruh mengenai karakteristik senyawa kompleks. Dengan demikian, kajian struktur elektronik menggunakan metode DFT berhasil mengungkap bahwa jumlah ligan amonia berperan penting dalam menentukan tingkat kestabilan, distribusi elektron, dan sifat reaktivitas kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ , sehingga memberikan pemahaman yang lebih komprehensif mengenai hubungan antara struktur elektronik dan perilaku kimia kompleks perak–amonia.

### Potensial ionisasi senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ (n=1-4)

Potensial ionisasi merupakan salah satu parameter elektronik yang penting dalam kajian struktur elektronik senyawa kompleks karena mencerminkan energi minimum yang diperlukan untuk melepaskan satu elektron dari suatu sistem. Parameter ini banyak digunakan untuk mengevaluasi kestabilan elektronik, kecenderungan oksidasi, serta kemampuan suatu kompleks dalam mendonorkan elektron. Dalam kerangka teori orbital molekul dan DFT, potensial ionisasi berkaitan erat dengan distribusi elektron pada orbital HOMO, yang merupakan orbital terisi dengan elektron yang paling mudah dilepaskan. Semakin besar nilai potensial ionisasi, semakin kuat elektron terikat pada molekul sehingga proses pelepasan elektron menjadi lebih sulit dan kompleks cenderung lebih stabil secara elektronik (Jensen, 2017). Pada penelitian ini, potensi ionisasi kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  (n = 1–4) dikaji menggunakan metode DFT yang diimplementasikan dalam program Gaussian 09 melalui dua pendekatan, yaitu Vertical Ionization Potential (VIP) dan Adiabatic Ionization Potential (AIP). VIP menggambarkan energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron tanpa perubahan geometri molekul, sedangkan AIP memperhitungkan relaksasi struktur setelah proses ionisasi sehingga memberikan gambaran yang lebih realistis terhadap kondisi sistem (Jensen, 2017). Analisis kedua parameter ini penting untuk memahami pengaruh jumlah ligan  $\text{NH}_3$  terhadap distribusi elektron, kestabilan elektronik, serta respons struktur kompleks terhadap proses ionisasi, sehingga hubungan antara struktur elektronik dan sifat kimia kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  dapat dijelaskan secara lebih komprehensif, yang ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan potensial ionisasi (VIP dan AIP) senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  (n=1-4) dari perhitungan *opt+freq* dengan metode DFT

n NH <sub>3</sub>	AIP ( <i>geom<sub>opt</sub></i> )			VIP ( <i>geom<sub>neutral</sub></i> )		
	$\Delta G$ Kation (Hartree)	$\Delta G$ Netral (Hartree)	AIP (eV)	$\Delta G$ Kation (Hartree)	$\Delta G$ Netral (Hartree)	AIP (eV)
1	-203,572	-203,799	6,177	-203,586	-203,809	6,068
2	-260,454	-260,606	4,136	-260,500	-260,646	3,973
3	-317,274	-317,414	3,810	-317,351	-317,486	3,674
4	-374,084	-374,217	3,619	-374,195	-374,325	3,573

Dari Tabel 2 di atas dapat terlihat *Adiabatic Ionization Potential* (AIP) dari senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$ . Nilai AIP senyawa kompleks ini mengalami penurunan seiring bertambahnya jumlah ligan  $\text{NH}_3$ , yaitu dari 6,177 eV pada n=1 menjadi 4,136 eV pada n=2, kemudian turun menjadi 3,810 eV dan 3,619 eV masing-masing untuk n=3 dan n=4. Penurunan ini menunjukkan bahwa keberadaan ligan amonia mempengaruhi sifat elektronik atom Ag sehingga elektron menjadi lebih mudah dilepaskan.  $\text{NH}_3$  dikenal sebagai ligan donor  $\sigma$  yang dapat menyumbangkan pasangan elektron bebas

ke pusat logam, sehingga densitas elektron pada Ag meningkat dan energi ionisasi menurun. Semakin banyak ligan yang berkoordinasi, semakin kuat efek donor elektron yang terjadi dan semakin stabil keadaan kation setelah proses ionisasi. Hasil ini sesuai dengan teori medan ligan dan interaksi logam-ligan pada senyawa kompleks yang dijelaskan dalam literatur kimia anorganik modern. Penurunan yang lebih besar pada jumlah ligan awal menunjukkan bahwa efek stabilisasi elektronik paling signifikan terjadi ketika ligan pertama dan kedua berikatan dengan logam, sedangkan pada jumlah ligan lebih tinggi sistem mulai mencapai kestabilan elektronik sehingga perubahan nilai AIP menjadi lebih kecil. Dengan demikian, nilai AIP dapat digunakan untuk menggambarkan pengaruh jumlah ligan terhadap kestabilan dan karakter elektronik kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$ .

Dari Tabel 2 di atas dapat terlihat *Vertical Ionization Potential* (VIP) dari senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$ . Nilai VIP senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$  menunjukkan kecenderungan menurun seiring bertambahnya jumlah ligan  $\text{NH}_3$ , yaitu dari 6,068 eV pada  $n=1$  menjadi 3,973 eV pada  $n=2$ , kemudian menurun lagi menjadi 3,674 eV dan 3,573 eV masing-masing untuk  $n=3$  dan  $n=4$ . Hasil ini menunjukkan bahwa semakin banyak ligan amonia yang berikatan dengan atom Ag, maka elektron pada pusat logam menjadi lebih mudah terionisasi.  $\text{NH}_3$  berperan sebagai ligan donor  $\sigma$  yang menyumbangkan pasangan elektron bebas ke atom Ag sehingga densitas elektron di sekitar logam meningkat. Kondisi ini menyebabkan energi yang dibutuhkan untuk melepaskan elektron menjadi lebih rendah. Pada konsep *vertical ionization*, proses ionisasi terjadi tanpa perubahan geometri molekul sehingga nilai VIP menggambarkan respons elektronik awal kompleks terhadap pelepasan elektron. Tren penurunan VIP pada kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]$  sesuai dengan teori medan ligan dan interaksi donor–akseptor logam–ligan yang dijelaskan dalam literatur kimia anorganik modern. Penurunan nilai VIP yang cukup besar pada koordinasi awal menunjukkan bahwa ligan pertama dan kedua memberikan pengaruh elektronik paling signifikan terhadap atom Ag, sedangkan pada jumlah ligan yang lebih banyak perubahan nilai VIP mulai melandai karena sistem semakin mendekati kestabilan elektronik. Dengan demikian, nilai VIP dapat digunakan untuk menjelaskan hubungan antara jumlah ligan dan sifat elektronik kompleks perak-amonia, khususnya terkait kemudahan ionisasi dan stabilitas sistem kompleks.

Secara keseluruhan, hasil perhitungan potensial ionisasi baik AIP dan VIP menunjukkan bahwa penambahan jumlah ligan  $\text{NH}_3$  memberikan pengaruh yang nyata terhadap sifat elektronik kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ . Semakin banyak ligan yang berkoordinasi dengan atom Ag, semakin mudah elektron dilepaskan dari sistem kompleks. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi antara ligan amonia dan pusat logam mampu meningkatkan densitas elektron di sekitar atom Ag serta menstabilkan keadaan kompleks setelah mengalami ionisasi. Kecenderungan yang sama pada nilai AIP dan VIP mengindikasikan bahwa perubahan sifat ionisasi tidak hanya dipengaruhi oleh aspek struktur geometri, tetapi juga oleh perubahan distribusi elektron akibat koordinasi ligan. Selain itu, pengaruh terbesar terjadi pada tahap awal pembentukan kompleks, sedangkan penambahan ligan berikutnya memberikan efek yang semakin kecil karena sistem mulai mencapai kondisi yang lebih stabil secara elektronik. Dengan demikian, hasil penelitian ini menegaskan bahwa jumlah ligan  $\text{NH}_3$  merupakan faktor penting dalam menentukan kemudahan ionisasi, kestabilan, dan karakter elektronik kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ , sehingga memberikan pemahaman yang lebih mendalam mengenai pengaruh ionisasi terhadap senyawa kompleks perak-amonia berdasarkan pendekatan DFT

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil kajian struktur elektronik dan pengaruh ionisasi pada kompleks  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n = 1-4$ ) menggunakan metode DFT menunjukkan bahwa jumlah ligan amonia berperan penting dalam menentukan kestabilan dan sifat elektronik kompleks. Penambahan ligan  $\text{NH}_3$  memperkuat interaksi logam–ligan sehingga sistem menjadi lebih stabil secara termodinamika, sementara analisis celah energi HOMO–LUMO menunjukkan adanya perbedaan kestabilan kinetik dan reaktivitas pada setiap kompleks. Selain itu, kecenderungan menurunnya potensial ionisasi seiring bertambahnya jumlah ligan menunjukkan bahwa koordinasi  $\text{NH}_3$  meningkatkan densitas elektron pada atom Ag sehingga elektron menjadi lebih mudah dilepaskan. Hasil ini menegaskan bahwa perubahan jumlah ligan tidak hanya memengaruhi kestabilan kompleks, tetapi juga mengendalikan karakter elektronik dan kemudahan ionisasinya. Variasi jumlah ligan  $\text{NH}_3$  tidak hanya memengaruhi tingkat

kestabilan kompleks, tetapi juga mengubah distribusi elektron pada atom Ag sehingga menentukan kemudahan terjadinya proses ionisasi. Dengan demikian, penelitian ini memberikan pemahaman yang lebih jelas mengenai hubungan antara struktur elektronik, kestabilan, dan proses ionisasi pada kompleks perak–amonia. Sehingga hasil penelitian ini diharapkan dapat menjadi landasan teoritis bagi pengembangan sistem katalitik dan material fungsional berbasis perak, khusus pada senyawa kompleks perak, yang memiliki stabilitas serta respons elektronik yang lebih baik.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aranda, D., Valdivia, S., Soto, J., Lopez-Tocon, I., Avila, F. J., & Oteo, J. C. 2019. Theoretical Approaches for Modeling the Effect of the Electrode Potential in the SERS Vibrational Wavenumbers of Pyridine Adsorbed on a Charged Silver Surface. *Frontiers in Chemistry*. 7, 423.
- Attar, S. S., Artizzu, F., Marchio, L., Espa, D., Pilia, L., Casula, M. F., Serpe, A., Pizzotti, M., Biroli, A. O., & Deplano, P. 2018. Uncommon Optical Properties and Silver Responsive Turn-off/on Luminescence in a Pt(II) Heteroleptic Dithiolene Complex. *Chemistry – A European Journal*.
- Bonaventura, R., Munandar, N., Wijaya, D.P., & Hutagalung, F.Y.S.T. 2025. Studi Pengaruh Variasi Jumlah Ligan Amina dalam Kompleks  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  ( $n=1-6$ ) dengan perhitungan Density Functional Theory. *Chemistry Progress*. 18(2), 76-84.
- Cramer, C. J. 2004. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2nd Edition. John Wiley & Sons, LTD., Chichester. England.
- Dixit, R., Sharma, H., Agbossou-Niedercorn, F., Vanka, K., & Michon, C. 2022. Silver Dependent Enantiodivergent Gold(I) Catalysed Asymmetric Intramolecular Hydroamination of Alkenes: a Theoretical Study. *Catalysts*. 12. 1392.
- Hu, J. Ma, J. Jin, Z., Liu, W., Huang, L., Wang, X., & Xing, X. 2024. Reactivity of Cationic silver clusters with  $\text{O}_2$ : a probe of interplay between clusters' geometric and electronic structures. *Royal society of Chemistry*. 26, 7407-7415.
- Husch, T., Freitag, L., & Reiher, M. 2018. Calculation of Ligand Dissociation Energies in Large Transition-Metal Complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1-40.
- Jensen, F. 2017. *Introduction to Computational Chemistry*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, LTD., Chichester. England.
- Li, S., Peterson, K. A., & Dixon, D. A. 2008. Benchmark Calculation on the Adiabatic Ionization Potentials of  $\text{M-NH}_3$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ). *The Journal of Chemical Physics*. 128(15), 154301.
- McKee, L.M., & Samokhvalov, A. 2017. Density Functional Study of Neutral and Charged Silver Cluster  $\text{Ag}_n$  with  $n=2-22$ . Evolution of Properties and Structure. *Journal of Physical Chemistry*. 121, 5018-5028.
- Mohammadi, D.M., Patsalidis, N., Bhowmick, S., Harmandaris, A.V., & Biskos, G. 2023. Adsorption of air pollutants onto Silver and Gold atomic cluster: DFT and PNO – LCCSD – F12 calculations. *Royal Society of Chemistry*. 13, 18014-18024.
- Sharma, B., Neela, Y. I., & Sastry, G. N. 2016. Structure and energetics of complexation of metal ions with ammonia, water, and benzene: A computational study. *Journal of Computational Chemistry*. 37(11), 992-1004.
- Shi, W., Li, Z., Gong, Z., Liang, Z., Liu, H., Han, Ye-Chuang., Niu, H., Song, B., Chi, X., Zhou, J., Wang, H., Xia, B. Y., Yao, Y., & Tian, Zhong-Qun. 2023. Transient and general synthesis of high-density and ultrasmall nanoparticle on two-dimensional porous carbon via coordinated carbothermal shock. *Nature communications*. 2023(14), 2294.
- Srivastava, R. 2021. Application of Optimization Algorithms in Clusters. *Frontiers in Chemistry*. 9, 1-17.
- Vuong, Q.V., Madrdejós, L.M.J., Aradi, B., Sumpter, G.B., Metha, F.G., & Irle, S. 2020. Density-Functional tight-binding for Phosphine-stabilized nanoscale gold cluster. *Royal Society of Chemistry*.
- Xu, X., & Truhlar, D. G. 2012. Performance of Effective Core Potentials for Density Functional Calculations on 3rd Transition Metals. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012(8), 80-90.