

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Simulasi Dinamika Molekular

Simulasi dinamika molekul merupakan sebuah metoda yang dapat digunakan untuk melakukan prediksi terhadap sifat-sifat statik maupun dinamik yang diturunkan secara langsung dari interaksi ditingkat atom atau molekul. Simulasi dinamika molekul merepresentasikan interaksi atom-atom berdasarkan fungsi waktu dengan menyelesaikan persamaan geraknya. Persamaan gerak pada dinamika molekul mengikuti hukum mekanika klasik berdasarkan formulasi Newton :

$$\vec{F}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i \quad (2.1)$$

Dimana indeks $i = 1, 2, \dots, N$ yang menunjukkan atom ke- i dengan N adalah jumlah total atom, F_i merupakan gaya yang bekerja akibat terjadinya interaksi antar atom, m_i adalah massa atom dan r_i merupakan percepatan yang didefinisikan oleh $d^2 r_i / dt^2$. Simulasi dinamika molekul ini merupakan pendekatan secara klasik yang tidak memperhitungkan efek kuantum, seperti contoh efek interaksi dan pergerakan atom. Ketidakakurasian karena hal tersebut telah dikoreksi dengan berbagai parameterisasi pada fungsi potensial antar-atom yang mendeskripsikan interaksi antar atom dalam simulasi (Ercolessi, 1997).

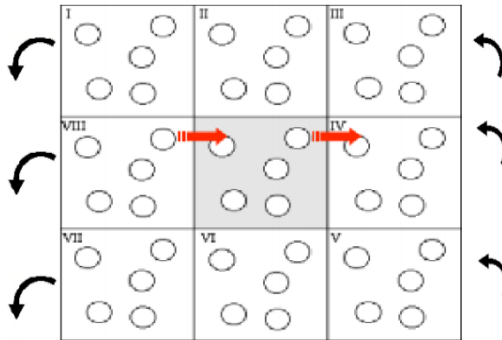
Simulasi dinamika molekul dapat menghasilkan informasi pada skala mikroskopis yakni informasi mengenai posisi atom dan vektor momentum atom. Contohnya saja pada suatu sistem dengan N jumlah atom memiliki ruang fase berdimensi $6N$ ($3N$ untuk posisi dan $3N$ untuk momentum) pada koordinat *Cartesian*. Definisi ruang fase sendiri adalah sebuah ruang yang menggambarkan tentang keadaan suatu atom. Suatu keadaan mikroskopis direpresentasikan oleh suatu titik tertentu dalam ruang fase. Informasi mikroskopis dari sistem tersebut dapat diperoleh melalui pendekatan mekanika statik. Keadaan termodinamika dari sistem didefinisikan oleh beberapa parameter fisis yakni temperatur T , tekanan P , energi E , dan jumlah atom N . Ensemble merupakan kumpulan titik-titik pada ruang fase

yang memenuhi keadaan termodinamika tertentu. Jadi simulasi dinamika molekuler menghasilkan serangkaian titik-titik pada ruang fase sebagai fungsi waktu, yang termasuk ke dalam suatu ensemble yang sama (Bharadwaja, 2012).

Terdapat dua persoalan utama yang harus diselesaikan dalam menerapkan sistem berbasis simulasi dinamika molekuler yakni menentukan model energi potensial serta algoritma dan metode numerik. Model energi potensial mengatur hubungan antar atom atau molekul yang saling berinteraksi di dalam sistem. Dari model energi potensial inilah gaya-gaya yang mempengaruhi dinamika sistem dapat ditentukan. Selain itu, penentuan algoritma dan metode numerik haruslah benar-benar tepat dan efisien untuk digunakan dalam memecahkan persoalan dinamika yang amat kompleks.

2.1.1. Kondisi Batas (*Boundary Condition*)

Kondisi batas (*boundary condition*) secara umum dibedakan menjadi dua bagian yakni kondisi batas terisolasi (*isolated boundary condition*, IBC) dan kondisi batas periodik (*periodic boundary condition*). Kondisi batas juga dapat berupa perpaduan antara keduanya, yakni ketika pada arah sumbu sistem berupa PBC dan pada arah lain berupa IBC. Pada kondisi batas terisolasi (IBC), sistem dengan N -atom dikelilingi oleh suatu ruang vakum sehingga atom-atom hanya berinteraksi dengan $(N - 1)$ atom lain di dalam sistem. Sedangkan pada kondisi Batas Periodik (PBC) dapat digambarkan sebagai suatu sel utama yang dikelilingi oleh replika dari sel tersebut. Replika tersebut tersusun secara spesifik dalam suatu kisi-kisi geometris (*lattice*) reguler oleh suatu vektor translasi $\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3$. Sehingga ketika terdapat suatu atom yang terletak pada \vec{r}_1 maka terdapat juga atom lain pada posisi $\vec{r}_1 + a\vec{n}_1 + b\vec{n}_2 + c\vec{n}_3, -\infty, \infty$, dimana a, b, c merupakan bilangan bulat. Dikarenakan atom pada sel replika berperilaku identik dengan sel utama, maka dapat diabaikan ruang mana yang termasuk bagian sel utama dan ruang mana yang termasuk sel replika (Bharadwaja, 2012).



Gambar 2.1 Kondisi batas periodik, PBC pada kotak simulasi.

Pada kondisi batas periodik (PBC), setiap atom akan berinteraksi dengan atom-atom tetangga yang berjumlah tak terhingga. Oleh karena itu perlu suatu jarak ketika atom-atom tersebut tidak lagi saling berinteraksi yang disebut radius *cutoff*. Radius *cutoff* (r_c) dapat digunakan untuk mereduksi kompleksitas perhitungan, jika panjang l merupakan panjang kotak simulasi terpendek maka r_c haruslah kurang dari $l/2$ ($r_c < l/2$) (Hedman, 2006).

2.2. Ensemble

Ensembel termodinamika merupakan salah satu aspek terpenting dalam dinamika molekular. Ensembel merupakan kumpulan dari semua kemungkinan sistem yang memiliki perbedaan keadaan mikroskopis, namun memiliki keadaan makroskopis dan termodinamika yang sama. Ensembel berarti suatu bidang kerja untuk menghitung keadaan makroskopis sejumlah material yang direpresentasikan sebagai suatu sistem dalam simulasi. Secara umum ensembel dapat dikelompokkan menjadi beberapa kondisi yang berbeda seperti halnya: partikel-partikel, volume, dan energi (*NVE*); partikel, volume, dan temperatur (*NVT*); dan partikel, tekanan, dan temperatur (*NPT*).

Pada sebuah dinamika molekular jumlah partikel yang diberikan merupakan sebuah inputan, volumenya dapat ditentukan dari ukuran kotak simulasi, energinya dapat diketahui dari potensial

yang dapat menentukan interaksi intramolekular dan intermolekular antara partikel-partikelnya, dan temperatur yang didefinisikan dengan persamaan sebagai berikut,

$$\frac{1}{2} \mathbf{m} \langle \mathbf{c}_i^2 \rangle = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1 \dots N_f} \left(\frac{1}{2} \mathbf{m} \mathbf{v}_i^{-2} \right) = \frac{1}{2} \mathbf{k}_B T \quad (2.2)$$

Dimana N_f adalah jumlah total derajat kebebasan, dan \mathbf{k}_B adalah konstanta *Boltzmann* dan T adalah temperatur (Vera, 2013).

2.3. Fungsi Potensial

Fungsi Potensial merupakan suatu fungsi dari gaya yang bekerja pada atom-atom dalam simulasi dinamika molekular. Fungsi potensial dapat digunakan untuk menjelaskan bagaimana sebuah energi potensial mengatur hubungan antara atom-atom atau molekul yang saling berinteraksi dalam sistem. Dengan menggunakan fungsi potensial, maka dapat diketahui seberapa realistis suatu simulasi tersebut dilakukan.

2.3.1. Fungsi Potensial *reactive force field* (ReaxFF)

Fungsi Potensial ReaxFF merupakan salah satu fungsi potensial dari beberapa banyak jenis fungsi potensial yang ada. ReaxFF dikenalkan oleh Andri van Duin dkk, pada tahun 2001. Pengertian ReaxFF sendiri adalah suatu potensial *force field* yang mampu menjelaskan karakteristik properti *bond order* berupa proses pembentukan dan pemutusan ikatan. Fungsi potensial ReaxFF ini merupakan suatu gaya yang bekerja pada atom-atom dalam simulasi dinamika molekular, yang merupakan minus gradien dari energi potensial :

$$F_i = -\nabla_i U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

Fungsi potensial di atas menjelaskan bagaimana energi potensial $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ dari sejumlah N atom bergantung pada koordinat atom r_1, r_2, \dots, r_N dalam sistem. Pada ReaxFF konektivitas ikatan ditentukan oleh perhitungan karakteristik properti *bonded interaction* pada setiap iteraksi waktu sehingga dapat mendeskripsikan dinamika proses pembentukan dan pemutusan ikatan antar atom selama simulasi. Pendekatan mengenai interaksi

non-bonded antar atom seperti interaksi Coulomb dan Van der Waals yang dapat mempengaruhi konektivitas ikatan pada jarak pendek diasumsikan bernilai konstan (*shielded method*). Ketika nilai parameter interaksi *bonded* (sudut ikatan dan torsi) berharga 0, maka akan diinterpretasikan telah terjadi pemutusan ikatan. Kelebihan dari ReaxFF ini salah satunya adalah mampu memperhitungkan efek polarisasi dengan skema perhitungan muatan yang bergantung pada susunan geometris atom-atomnya dalam sistem. Parameter fisis pada ReaxFF diperoleh dari perhitungan dengan mekanika kuantum (van Duin dkk, 2001).

2.4. Perangkat Simulasi Dinamika Molekular

Pada saat melakukan simulasi komputer tentu diperlukan perangkat simulator yang dapat menunjang proses simulasi tersebut. Banyak aplikasi simulasi dinamika molekular yang saat ini disediakan oleh beberapa *developer* dunia. Misalnya seperti LAMMPS, Gromacs, *abinit*, OVITO, *atomeye* dan lain sebagainya. Pada penelitian ini menggunakan simulator LAMMPS sebagai simulator utama pada proses simulasinya dan menggunakan *atomeye* dan OVITO sebagai aplikasi visualisasi dari hasil *output* LAMMPS.

2.4.1. Simulator LAMMPS (Large Scale Atomistic Molecular Massively Parallel Simulator)

LAMMPS adalah salah satu dari sekian banyak simulator dinamika molekular, simulator ini merupakan *open-source software* yang menggunakan bahasa C++ dan dikembangkan di *Sandia National Laboratories* Amerika Serikat. LAMMPS mampu memodelkan atom, poliatom, biologi, logam, ataupun granular dalam suatu sistem mikroskopik. *Software* ini berisikan kumpulan kode program (*source code*) yang dapat dijalankan berdasarkan pilihan *package* yang tersedia sehingga dapat disesuaikan dengan kebutuhan aplikasi secara spesifik. Performa komputasinya juga dapat ditingkatkan dengan mengimplementasikan LAMMPS dengan MPI (*message passing library*) yang dilakukan secara parallel.

LAMMPS menyediakan kode program yang bisa langsung digunakan oleh penggunanya berbentuk *package* yang telah tersedia, tetapi penggunanya juga dapat membuat secara manual kode

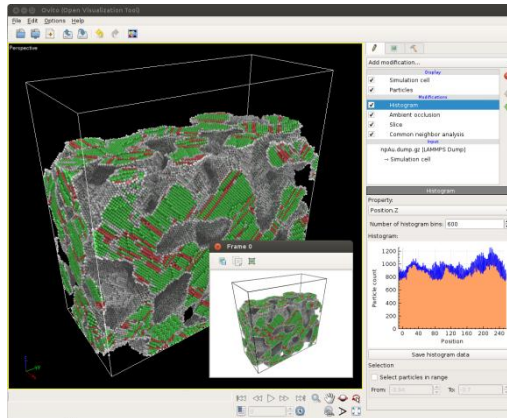
program yang dibutuhkan dalam melakukan simulasi dinamika molekular dengan menerapkan beberapa bagian penting pada penulisan kode program untuk *input*, diantaranya :

- a. *Initialization*, merupakan pengaturan parameter awal dalam simulasi. Parameter-parameter yang perlu ditentukan dalam pengaturan awal yaitu *unit*, *dimensi*, *boundary* dan *atom_style*.
- b. *Atom definition*, merupakan bagian pengaturan untuk mendefinisikan jenis atom, jumlah atom, jumlah atom dan molekul, jumlah ikatan dan posisi awal koordinat atom. Pendefinisian ini dapat pula ditulis dalam skrip terpisah untuk menghindari banyaknya informasi pada skrip utama. Hal ini dapat dilakukan dengan menambahkan kode perintah *read_data* pada skrip *input* utama. Perintah tersebut akan memanggil nama lampiran yang berisikan *atom definition* yang sudah dibuat.
- c. *Settings*, merupakan bagian tentang pengaturan koefisien ikatan, parameter-parameter kondisi simulasi yang diinginkan dan output. Beberapa perintah yang digunakan untuk pengaturan koefisien antara lain *pair_coeff*, *bond_coeff*, *angle_coeff*, *dihedral_coeff*, *improper_coef*, *kpace_style*, *dielectric* dan *special_bonds*. Untuk pengaturan variasi simulasi dapat menggunakan perintah seperti *neighbor*, *neighbor_modify*, *group*, *timestep*, *run*, *run_style* dan *min_style*. Perintah *fix* dapat digunakan untuk mengatur kondisi batas, integrasi waktu dan pilihan *diagnostic*. Sedangkan untuk variasi jenis perhitungan dapat menggunakan perintah *compute*, *compute_modify* dan *variable*.
- d. *Run a simulator*, simulasi dinamika molekular dijalankan dengan menggunakan perintah *run*. Contoh parameter-parameter yang berada pada pengaturan *run* yaitu *thermo*, *thermo_style*, *dump* dan *restart* serta perintah *run* sendiri.

2.4.2. Perangkat Visualisasi OVITO (*Open visualization tool*)

OVITO merupakan salah satu perangkat lunak visualisasi dan analisis skala atomik dari hasil simulasi, dikembangkan oleh seseorang yang bernama Alexandre Stukowski di Darmstadt *University of Technology*, Jerman. Perangkat ini berbentuk *open source program* yang tersedia secara gratis untuk semua *platforms* utama. Perangkat ini juga menunjang sekian banyak studi dalam

bidang simulasi dinamika molekular sebagai alat untuk menganalisa, memvisualisasi, dan memahami hasil simulasi. Proses analisis perangkat ini dilakukan dengan mengamati fenomena fisis yang terjadi selama proses simulasi seperti perubahan struktur atom-atom yang terjadi pada sistem dan sebagainya(Stukowski, 2010).



Gambar 2.3 Program Visualisasi Ovito

2.4.3. Perangkat AtomEye

AtomEye merupakan salah satu program yang dapat digunakan untuk melihat konfigurasi atom, pertama kali ditulis oleh J.Li pada tahun 1999 dan dikembangkan oleh S. Futhosi menjadi AtomEye 3. Program ini merupakan *software* dasar pada Linux yang mampu memvisualisasikan konfigurasi atom-atom. AtomEye didukung dengan *file format* berbentuk PDB, standard CFG, dan extended CFG. Program ini memiliki banyak *tools* yang dapat mempermudah penggunaanya dalam memperoleh gambaran konfigurasi atom hasil simulasi. Seluruh hasil konfigurasi yang didapatkan dapat dirubah kedalam bentuk gambar maupun *movies*. Program ini bisa didapatkan secara gratis dengan mengunduh file *software* pada *website* utamanya (Li, 2003).

2.5. Unsur Silikon (Si)

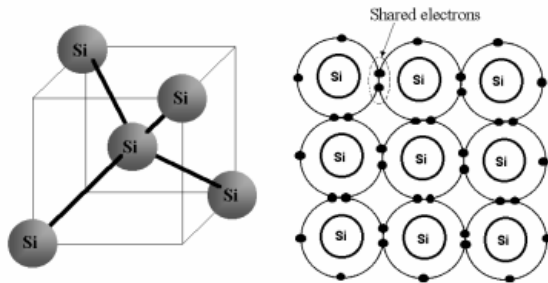
Silikon merupakan anggota kedua dari golongan IVA pada sistem periodik. Silikon pertama kali ditemukan oleh Jons Berzelius pada tahun 1823. Silikon belum pernah ditemukan secara murni di alam, tetapi silikon bergabung dengan oksigen membentuk *oxide* dan silikat, sebagian besar kerak bumi tersusun dari silika dan bermacam-macam silikat yang terikat dengan aluminium(Al), magnesium (Mg), dan unsur-unsur lainnya. Silikon menyusun sekitar 26% dari kerak bumi dan merupakan unsur kedua yang paling berlimpah setelah oksigen. Silikon di alam umumnya dijumpai dalam bentuk granit, kuartza, tanah liat, pasir, silikon dioksida (silika) dan silikat (Ceccaroli dan Lohne, 2003).

Tabel 2.1 Sifat Mekanis dan Termal dari Silikon (www.rsc.org)

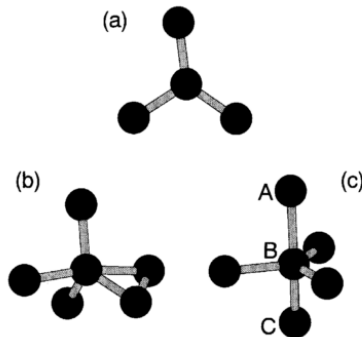
| Sifat | Nilai |
|---|--------------------------------------|
| Nomor Atom | 14 |
| Massa Atom Relatif (g/mol) | 28.085 |
| Fase pada 20°C | Padat |
| Klasifikasi | Semi-metal |
| Titik Leleh (°C) | 1410 |
| Titik Lebur (°C) | 3265 |
| Massa Jenis (g/cm ³ at 25°C) | 2.329 |
| Konfigurasi elektron | [Ne] 3s ² 3p ² |
| Radius Vanderwaals (nm) | 0.132 |
| Afinitas Elektron (kJ/mol) | 134.068 |
| Elektro-negatifitas (skala pauli) | 1.90 |

Silikon memiliki 2 jenis Alotropik yakni Silikon Kristal dan Silikon Amorf. Seperti halnya Karbon dan Germanium, silikon kristal berbentuk struktur kristal FCC (*face centered cubic*) dengan *lattice spacing* sebesar 5.430710 Å (O'Mara, 1990). Silikon dapat membentuk empat ikatan Si berbentuk tetrahedral dengan setiap atom memakai bersama sebuah elektron valensi dengan atom-atom Si tetangganya dan berikatan secara kovalen. Pada Si kristal, empat ikatan atom yang tersusun secara tetrahedral ini strukturnya akan

terus berlanjut membentuk sebuah kristal yang sangat teratur dalam skala yang luas. Sedangkan pada silikon amorf, struktur kristal yang teratur ini tidak terjadi. Atom-atom pada Si amorf cenderung berikatan secara acak terus menerus dan beberapa atomnya tidak berbentuk empat ikatan, melainkan berupa ikatan *defect*. Struktur *defect* pada silikon amorf dibagi menjadi dua tipe yaitu *threefold coordinated* atom Si (*dangling bonds*) dan *fivefold coordinated* (*floating bonds*). Adapun yang dimaksud *threefold* dan *fivefold coordinated* atom Si adalah bagian dari struktur silikon amorf yang memiliki tiga ataupun lima ikatan dengan atom tetangga terdekatnya (Ishimaru, 2001).



Gambar 2.4 Struktur silikon kristal tunggal.



Gambar 2.5 Struktur geometris silikon amorf (a) *dangling bond site*, (b) dan (c) *floating bond site*.

2.6. Unsur Nitrogen (N)

Nitrogen merupakan salah satu unsur golongan VA yang paling banyak di atmosfer bumi. Nitrogen ditemukan oleh fisikawan Skotlandia bernama Daniel Rutherford pada tahun 1772. Unsur Nitrogen membentuk sekitar 78% atmosfer bumi yang menjadikan unsur ini sebagai unsur bebas yang paling melimpah di bumi. Konsentrasi gas nitrogen akan semakin menurun apabila semakin jauh dari permukaan bumi. Terdapat tiga metode utama dalam memproduksi unsur nitrogen yakni metode pemisahan dari udara dengan temperatur rendah, deoksigenasi kimia dari udara dan penguraian dari ammonia (Brown, 1964).

Tabel 2.2 Sifat Mekanis dan Termal dari Nitrogen (www.rsc.org)

| Sifat | Nilai |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Nomor Atom | 7 |
| Massa Atom Relatif (g/mol) | 14.0067 |
| Fase pada 20°C | Gas |
| Klasifikasi | Non-logam diatomik |
| Titik Leleh (°C) | -195.79 |
| Titik Lebur (°C) | -210.0 |
| Massa Jenis (g/cm ³) | 0.001145 |
| Konfigurasi elektron | [He] 2s ² 2p ³ |
| Afinitas elektron (kcal/g atom) | 0.92 (0.04 eV) |
| Elektro-negatifitas (skala pauli) | 3.05 |

Nitrogen padat memiliki dua bentuk *enantiotropic* pada tekanan atmosfer dengan titik transisi 35.6 K. Pada temperatur 20 K, bentuk α -nitrogen padat adalah *cubic* dengan kisi molekular berisi empat molekul (jarak inti atom 1.065 Å) per unit cell. Sedangkan pada temperatur 39 K, bentuk β -nitrogen kristal adalah heksagonal. Baru-baru ini, terdapat modifikasi ketiga pada tekanan tinggi γ -nitrogen yang telah dilaporkan sebagai bentuk tetragonal pada 20.5 K dan tekanan 4015 atm (Mills dan Schuch, 1969). Struktur molekular nitrogen sebagai unsur diatomik adalah semua ketiga fase, dengan deskripsi ikatan paling sederhana untuk nitrogen adalah berupa

ikatan tiga elektron-pasangan yang memberikan sebuah elektron oktet pada setiap atom lain. Oleh sebab itu, enam elektron tersebut membentuk ikatan rangkap tiga, yang menyisakan *lone pair* pada sisi lain molekulnya ($:\text{N}\equiv\text{N}:$) (Green, 1966).

Struktur elektronik senyawa nitrogen umumnya diuraikan berdasarkan aturan oktet yang lengkap di sekitar atom-atom molekulnya. Berdasarkan konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^3$, nitrogen memiliki lima elektron valensi. Oleh karena itu, cara untuk melengkapi oktetnya yakni dengan menerima atau berbagi tiga elektron dari atom-atomnya atau dari kelompok ikatan kepada nitrogen. Nitrogen hanya dapat menerima elektron-elektron dari elemen yang bersifat paling elektro-positif, pembentukan ikatan umumnya terjadi dengan peristiwa pembentukan ikatan kovalen rangkap satu atau lebih dan juga peristiwa ikatan ionik yang terjadi apabila atomnya menerima atau kehilangan sebuah elektron. (Jones, 1973).