

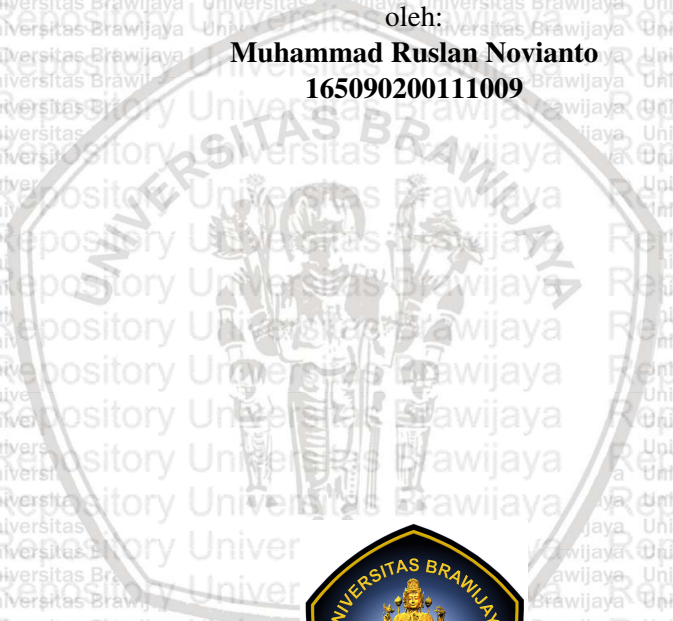
Difusi Molekul Hidrogen di dalam Es XVII

SKRIPSI

oleh:

Muhammad Ruslan Novianto

165090200111009



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2020

Difusi Molekul Hidrogen di dalam Es XVII

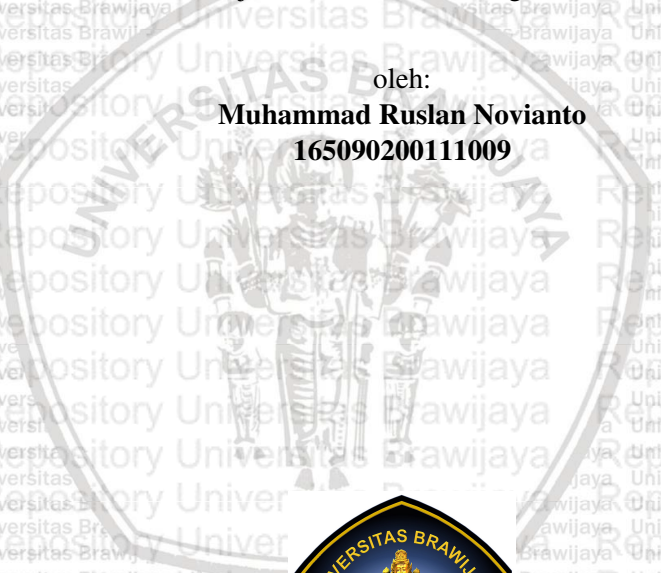
SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia

oleh:

Muhammad Ruslan Novianto

165090200111009



JURUSAN KIMIA

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA**

MALANG

2020

Repository Universitas Brawijaya Repository Universitas Brawijaya Repository Universitas Brawijaya

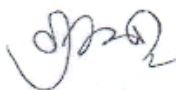
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Difusi Molekul Hidrogen di dalam Es XVII

oleh:
Muhammad Ruslan Novianto
165090200111009

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal 2 juli 2020
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I



Dr. Diah Mardiana, MS
NIP. 196305291991032002


Pembimbing II



Dr. Ir. Uswatun Hasanah, M.Si.
NIP. 195510251986032002



Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya



Masruri, S.Si, M.Si, Ph.D.
NIP. 197310202002121001



LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : **Muhammad Ruslan Novianto**

NIM : **165090200111009**

Jurusan : **Kimia**

Penulis skripsi berjudul:

Difusi Molekul Hidrogen di dalam Es XVII

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala risiko yang akan saya terima. Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 2 Juli 2020

Yang menyatakan,

Muhammad Ruslan Novianto

165090200111009

Difusi Molekul Hidrogen di dalam Es XVII

ABSTRAK

Difusi molekul hidrogen di dalam es XVII merupakan sifat yang menarik dari hidrat-hidrogen untuk diselidiki lebih lanjut pada tingkat molekuler. Dalam penelitian ini, simulasi dinamika molekuler dilakukan untuk menyelidiki dinamika dan menganalisis secara kuantitatif orientasi molekul hidrogen di dalam es XVII menggunakan metode *Mean Square Displacement* (MSD) dan analisa distribusi sudut. Hasil simulasi menunjukkan bahwa difusi molekul hidrogen di dalam es XVII teramati. Molekul hidrogen yang terletak di dalam terowongan spiral es XVII, sepanjang sumbu z, berdifusi sepanjang terowongan pada kondisi okupansi maksimum dengan nilai difusi maksimum (D_0) $1.85 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Orientasi molekul hidrogen di bidang xy bersifat bebas atau tak-tentu, sedangkan pada sudut θ molekul hidrogen cenderung terdistribusi di sekitar sudut $\frac{\pi}{2}$.

Kata kunci: Simulasi dinamika molekuler, Hidrat-hidrogen, Es XVII, Difusi

Diffusion of hydrogen Molecules in filled Ice XVII

ABSTRACT

The diffusion of hydrogen molecules in filled ice XVII is an interesting property of hydrogen-hydrates for further investigation at the molecular level. In this study, molecular dynamics simulation conducted to investigate dynamics and quantitatively analyze orientation of hydrogen molecules in filled ice XVII using Mean Square Displacement (MSD) method and angular distribution analysis. The simulation results show that the diffusion of hydrogen molecules in ice XVII was observed. hydrogen molecules located in the ice XVII spiral tunnel, along the z-axis, diffuse along the tunnel under full occupancy conditions with a maximum diffusion value (D_0) of $1.85 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The orientation of hydrogen molecules in the xy plane is free or indeterminate, whereas at the angle of θ hydrogen molecules tend to be distributed around the angle of $\frac{\pi}{2}$.

Keywords: Molecular dynamics simulation, hydrogen-hydrates, Ice XVII, Diffusion

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami sembahkan ke hadirat ALLAH SWT karena atas segala limpahan rahmat dan karunia-Nya, penulis dapat menyelesaikan penyusunan skripsi yang berjudul "Difusi Molekul Hidrogen di dalam Es XVII". Skripsi ini digunakan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana dalam bidang ilmu kimia di Universitas Brawijaya Malang. Manusia adalah makhluk sosial dan penuh keterbatasan sehingga membutuhkan bantuan dari orang lain. Begitu pula dalam penulisan dan penyelesaian skripsi ini yang tidak dapat terlaksana tanpa bantuan dari pihak-pihak yang terkait. Oleh karena itu tidak lupa penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Diah Mardiana, MS selaku Dosen Pembimbing I dan Dr. Ir. Uswatun Hasanah, M.Si. selaku Dosen Pembimbing II yang telah meluangkan banyak waktu untuk memberikan ilmu, arahan, bimbingan, dan motivasi dalam penyelesaian skripsi ini.
2. Dr. Tutik Setianingsih, M.Si. selaku Dosen Penasehat Akademik yang selama masa studi telah memberikan arahan dan nasehat.
3. Dr.Sc. Lukman Hakim yang telah memberikan ilmu, arahan dan motivasi dalam penyelesaian skripsi ini.
4. Prof. Dr. Warsito yang telah memeberikan masukan dan saran dalam pengerjaan penelitian ini.
5. Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia Universitas Brawijaya yang telah memberikan ilmu selama perkuliahan.
6. Irwansyah Putra Pradana, M.Si dan Ravi Mahesta, S.Si yang telah meluangkan banyak waktu dan membantu dalam pengerjaan penelitian ini.
7. Segenap keluarga, sahabat, dan teman-teman yang telah memberikan dorongan sehingga skripsi ini dapat selesai.

Malang, 2 Juli 2020

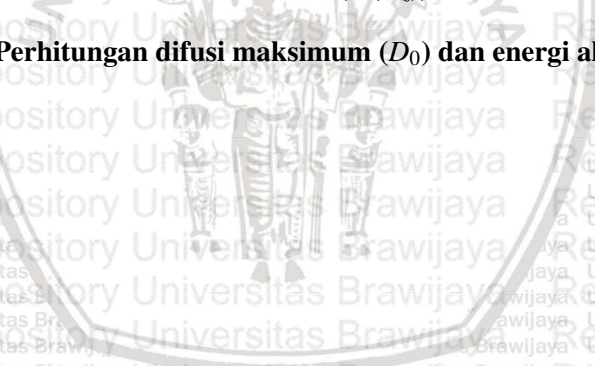
Penulis,

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR TABEL	ix
I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	2
1.4 Tujuan Penelitian	2
1.5 Manfaat Penelitian	3
II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Hidrat Klatrat	4
2.2 Es II dan Es XVII	5
2.3 Simulasi Dinamika Molekuler	6
2.4 <i>Mean Square Displacement</i>	7
2.5 Distribusi Sudut	7
III METODE PENELITIAN	9
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	9
3.2 Alat Penelitian	9
3.3 Tahapan Penelitian	9
3.4 Prosedur Kerja	10
3.4.1 Model Potensial dan Konfigurasi Awal	10
3.4.2 Detail Komputasi	11
3.4.3 Analisis data	11
IV HASIL DAN PEMBAHASAN	13
4.1 Dinamika molekul hidrogen di dalam es XVII	13
4.2 Analisis kuantitatif orientasi molekul hidrogen di dalam es XVII	16



V KESIMPULAN DAN SARAN	17
5.1 Kesimpulan	17
5.2 Saran	17
DAFTAR PUSTAKA	17
LAMPIRAN	21
A Persamaan Lorentz-Berthelot	21
1.1 Persamaan Lorentz	21
1.2 Persamaan Berthelot	21
B File parameter simulasi (.mdp)	22
C Data koefisien difusi	24
3.1 Data Koefisien difusi (D_z)	24
3.2 Data ln koefisien difusi ($\ln(D_z)$)	24
D Perhitungan difusi maksimum (D_0) dan energi aktifasi (Q)	25





DAFTAR GAMBAR

2.1 Hidrat-klatrat (a) struktur-I, (b) struktur-II, dan (c) struktur-III 5

2.2 Struktur (a) es II dan (b) es XVII 6

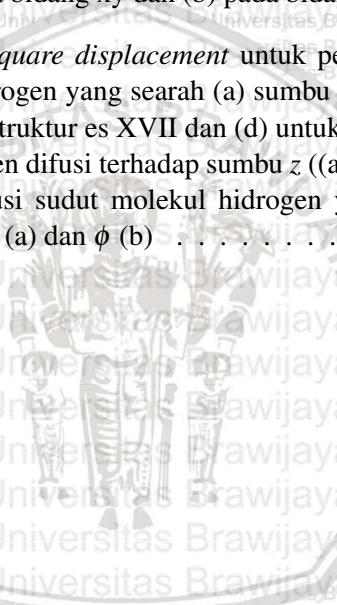
2.3 Koordinat bola (r, θ, ϕ) 8

3.1 Konfigurasi awal molekul hidrogen di dalam es XVII
(a) pada bidang xy dan (b) pada bidang yz 11

4.1 *Mean square displacement* untuk perpindahan molekul hidrogen yang searah (a) sumbu x, (b) y, dan (c) z dalam struktur es XVII dan (d) untuk es II 13

4.2 Koefisien difusi terhadap sumbu z ((a) D_z dan (b) $\ln(D_z)$) 15

4.3 Distribusi sudut molekul hidrogen yang terdiri dari: sudut θ (a) dan ϕ (b) 16





DAFTAR TABEL

3.1 Parameter model molekul air TIP4P/Ice (*Transferable Intermolecular Potential with 4 Points*) dan model molekul hidrogen badan tegar linier (*linear rigid body*). 10



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pada temperatur dan tekanan tinggi, molekul air dan molekul gas lainnya diketahui dapat ditransformasikan menjadi fase padatan yang disebut sebagai hidrat. Hidrat dapat dibagi menjadi dua jenis, yaitu hidrat-klatrat dan es yang terisi (*filled ice*) [1]. Pada hidrat-klatrat, molekul air membentuk sangkar polihedral dengan ikatan hidrogen dan *guest molecule* akan terperangkap di dalam sangkar tersebut [2]. *Guest molecule* adalah molekul yang dimasukkan ke dalam sangkar molekul air, contoh *guest molecule* adalah gas metana, gas hidrogen, dan molekul gas lainnya. Tidak ada ikatan kimia antara *guest molecule* dan molekul air, karena struktur hidrat-klatrat hanya dipertahankan dengan adanya interaksi van der Waals yang lemah [3]. Hidrat-klatrat adalah bahan yang ramah lingkungan untuk penyimpanan molekul gas ringan di bawah kondisi temperatur dan tekanan tertentu [4]. Salah satu *guest molecule* yang dapat terperangkap di dalam sangkar tersebut adalah molekul hidrogen. Hidrat-klatrat dapat menampung hingga 4% dari berat molekul hidrogen, tetapi aplikasinya untuk penyimpanan molekul hidrogen terhalang oleh laju difusi molekul hidrogen yang lambat di dalam sangkar air [5], karena itu difusi molekul hidrogen dapat menjadi penting untuk efisiensi penyimpanan molekul hidrogen [1]. Dimana dari difusi tersebut dapat mengetahui dinamika molekul hidrogen dan dapat mengetahui arah gerak molekul hidrogen di dalam es atau hidrat-klatrat [3].

Dalam studi sebelumnya, simulasi komputer telah dilakukan untuk mendapatkan okupansi maksimum molekul hidrogen di dalam es XVII menggunakan metode GCMC (*Grand Canonical Monte Carlo*). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pada kondisi okupansi maksimum terjadi pada tekanan 2,5 GPa dan temperatur 170 K [6]. Okupansi yang dimaksud adalah rasio molekul hidrogen terhadap molekul air, dimana rasio antara molekul hidrogen dan molekul air 1:2 [7]. Keterbatasan instrumen dan metode eksperimen yang tepat menjadi tantangan dalam menginvestigasi dinamika molekul hidrogen di dalam jaringan es, sehingga simulasi dinamika molekuler menjadi alternatif

untuk menjawab tantangan tersebut. Melalui simulasi dinamika molekuler, Harada dkk. [1] telah melaporkan bahwa molekul hidrogen di dalam es II tidak dapat berdifusi pada okupansi maksimum, tetapi molekul hidrogen berdifusi secara cepat apabila terjadi kekosongan satu molekul hidrogen di dalam struktur es II. Penelitian yang dilakukan oleh del Rosso dkk [5] secara eksperimen melaporkan bahwa es XVII mempunyai sifat yang menarik yaitu kemampuannya untuk mengadsorpsi molekul hidrogen dengan sangat cepat bahkan pada tekanan yang sangat rendah. Oleh karena itu, molekul hidrogen sangat mungkin berdifusi di dalam es XVII. Sehingga pada penelitian ini dilakukan studi sistematis terhadap dinamika molekul hidrogen di dalam struktur es XVII pada tingkat molekuler.

1.2 Perumusan Masalah

1. Bagaimana dinamika molekuler molekul hidrogen di dalam es XVII ?
2. Bagaimana orientasi sudut molekul hidrogen di dalam es XVII ?

1.3 Batasan Masalah

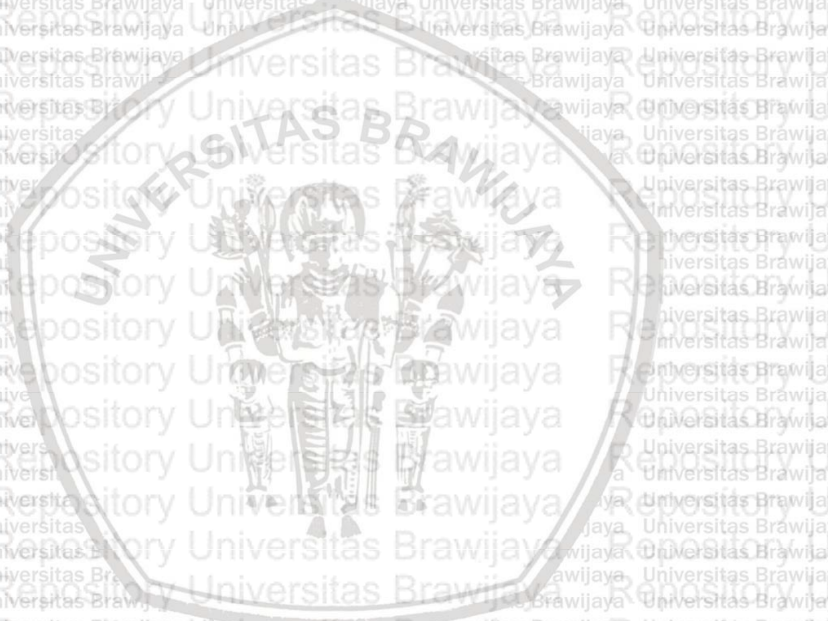
1. Penelitian ini menggunakan metode simulasi dinamika molekuler, sehingga sistem menggunakan mekanika klasik.
2. Penelitian ini menggunakan variasi temperatur 170, 190, 210, 230, 250, dan 273 K dengan tekanan tetap 2.5 GPa.
3. Analisis yang dilakukan adalah MSD (*mean square displacement*) dan distribusi sudut molekul hidrogen.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Menyelidiki dinamika molekul hidrogen di dalam es XVII.
2. Menganalisis secara kuantitatif orientasi molekul hidrogen di dalam es XVII.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah mengetahui dinamika senyawa hidrat-hidrogen struktur es XVII sebagai material novel untuk penyimpanan bahan bakar hidrogen.

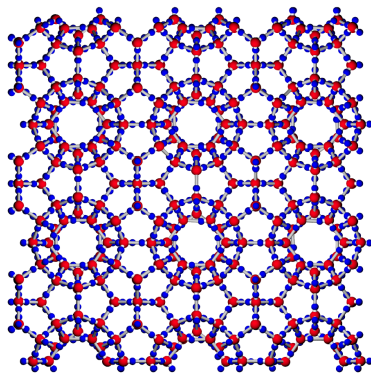


BAB II

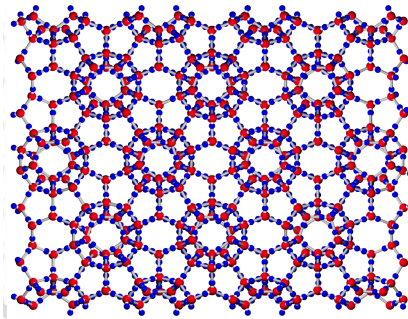
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Hidrat Klatrat

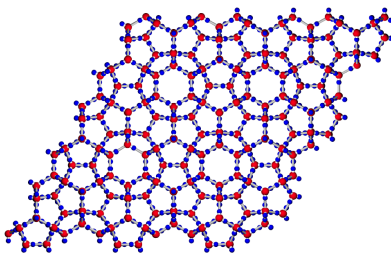
Hidrat-klatrat adalah material yang terdiri dari struktur kristal air dan *guest molecule* yang membantu menstabilkan strukturnya [8]. Hidrat-klatrat merupakan struktur kristal non-stoikiometrik dimana *guest molecule* dikurung di dalam struktur polyhedral air yang terikat dengan ikatan hidrogen [9]. Tergantung pada geometri struktur, konektivitas, kondisi termodinamika, ukuran dan gas pembentuk hidrat, hidrat-klatrat di alam diketahui memiliki tiga struktur berbeda yaitu: struktur-I (sI), struktur-II (sII), dan struktur-H (sH) [10]. Hidrat-klatrat adalah sejenis bahan yang ramah lingkungan yang dapat menyimpan molekul hidrogen di bawah kondisi tekanan dan temperatur tertentu [11]. Hidrat-klatrat berpotensi sebagai bahan penyimpan molekul hidrogen karena dapat menyimpan molekul hidrogen pada kerapatan yang relatif tinggi, memiliki keunggulan reversibilitas, biaya murah, dan tidak membahayakan lingkungan [12].



(a)



(b)



(c)

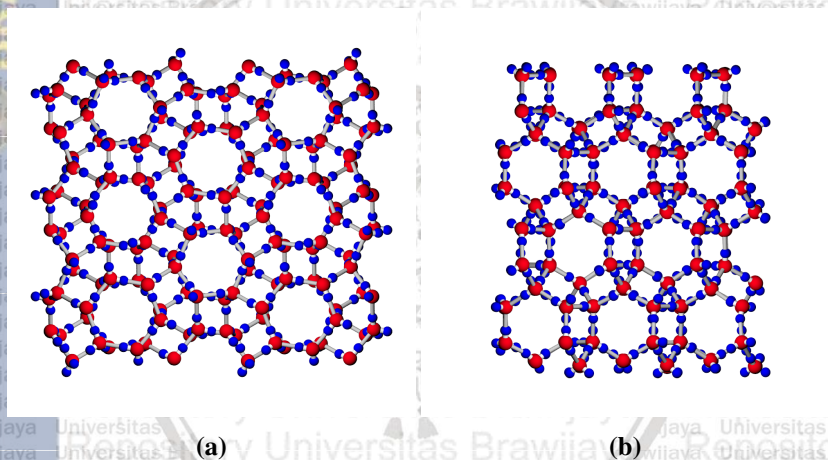
Gambar 2.1. Hidrat-klatrata (a) struktur-I, (b) struktur-II, dan (c) struktur-H

2.2 Es II dan Es XVII

Es II adalah es hasil sintesis dari es Ih pada temperatur 198 K dan tekanan 300 MPa atau dengan mendekompres es V pada temperatur 238 K. Es II memiliki susunan ikatan hidrogen yang teratur dimana hal ini berlawanan dengan es lainnya. Pada pemanasan menuju titik lelehnya, es II berubah menjadi es Ih, III, V, atau VI [13]. Sedangkan, es XVII merupakan es hasil sintesis dari Struktur C_0 yang berisis gas

hidrogen yang dilepaskan dengan melakukan pemanasan dalam keadaan vakum selama sekitar satu jam pada temperatur 110-120 K [14]. Es XVII adalah es metastabil jadi tidak terdapat dalam diagram fase es [5]. Sifat es XVII yang tidak terduga adalah ketika terpapar gas hidrogen bertekanan rendah, es XVII menyerap molekul hingga jumlah tekanan yang diberikan pada sistem [15].

Es II dan es XVII mempunyai terowongan yang dapat diisi *guest molecule* yang salah satunya adalah molekul hidrogen. Perbedaan terowongan es II dan es XVII yaitu es II memiliki terowongan yang memanjang searah sumbu z yang menyerupai silinder, sedangkan es XVII memiliki terowongan berbentuk spiral.



Gambar 2.2. Struktur (a) es II dan (b) es XVII

2.3 Simulasi Dinamika Molekuler

Dinamika molekuler adalah metode simulasi komputer dimana atom dan molekul berinteraksi dalam jangka waktu tertentu. Simulasi dinamika molekuler menghasilkan konfigurasi atau trajektori vektor dari atom dengan menyelesaikan persamaan gerak klasik untuk sistem sebanyak N atom yang berinteraksi melalui fungsi potensial $V(r_1, \dots, r_N)$. Persamaan 2.1 merupakan gerak hukum Newton:

$$m_1 \frac{\delta^2 r_i}{\delta t^2} = F_i \quad (2.1)$$

dimana F_i adalah gaya partikel ke- i dan didapatkan dari:

$$F_i = -\nabla_i V(r_1, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

Banyak percobaan di dalam laboratorium dilakukan pada temperatur dan tekanan konstan, sehingga kondisi isothermal-isobarik umumnya digunakan untuk memproduksi hasil simulasi dinamika molekuler. Pada kondisi ini temperatur sistem dikendalikan, sehingga dapat disesuaikan untuk mengontrol tekanan. Kontrol tekanan dalam simulasi dinamika molekuler terdapat dua macam, yaitu tekanan isotropik dan tekanan anisotropik. Tekanan isotropik memungkinkan bentuk sel simulasi tetap dan tekanan anisotropik dapat merubah bentuk sel simulasi [16].

2.4 Mean Square Displacement

Keadaan fluida dapat dibedakan dari keadaan padat dengan melihat laju dimana molekul berdifusi melalui sistem, yang diukur dengan koefisien difusi, D . Untuk menentukan koefisien difusi D_A dari partikel tipe A, hubungan Einstein dapat digunakan [16]:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle = 6D_A t \quad (2.3)$$

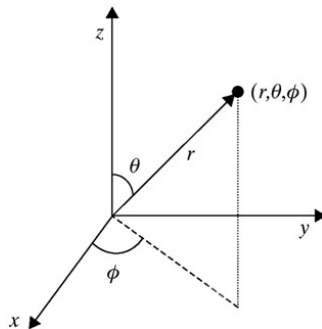
Untuk molekul yang terdiri dari lebih dari satu atom, r_i dapat diartikan sebagai posisi pusat massa molekul.

2.5 Distribusi Sudut

Analisis kuantitatif orientasi molekul hidrogen di dalam es XVII dinyatakan dalam bentuk distribusi sudut molekul hidrogen dimana perhitungan distribusi sudut didasarkan pada perhitungan sudut di dalam sistem koordinat bola, (r, θ, ϕ) . Karena molekul hidrogen dimodelkan sebagai badan tegar linier (*linear rigid body*) maka sudut θ dapat menggambarkan orientasi molekul hidrogen terhadap sumbu z , dimana perhitungan pada sumbu z adalah penentuan sudut antara sumbu z dan ikatan pusat posisi massa molekul hidrogen dengan salah satu hidrogen atom. Sementara itu sudut ϕ menggambarkan orientasi molekul hidrogen terhadap bidang yang tegak lurus dengan sumbu z , yang

mana dapat dihitung dari proyeksi ikatan antara pusat massa dan salah satu atom hidrogen dalam bidang xy [17]. Persamaan 2.3 merupakan persamaan sistem koordinat bola untuk menghitung sudut θ dan sudut

ϕ :



Gambar 2.3. Koordinat bola (r, θ, ϕ)

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (2.4)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (2.5)$$

$$z = r \cos \theta \quad (2.6)$$

sudut θ dapat dihitung menggunakan persamaan 2.6 dan dapat ditulis sebagai:

$$\theta = \arccos \left(\frac{z}{r} \right) \quad (2.7)$$

untuk sudut ϕ dapat dihitung menggunakan persamaan 2.4 dan dapat ditulis sebagai:

$$\phi = \arccos \left(\frac{x}{r \sin \theta} \right) \quad (2.8)$$

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Fisik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang selama 3 bulan, dari bulan Februari sampai April 2020 secara daring.

3.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah dua unit *workstation* dengan prosesor *multicore* AMD Threadreaper, yang dijalankan menggunakan sistem operasi CentOS. Simulasi dinamika molekuler dilakukan menggunakan program GROMACS 2018.7 [18]. Analisis data dilakukan menggunakan program yang ditulis sendiri dalam bahasa pemrograman Fortran. Visualisasi sel simulasi dilakukan menggunakan POV-Ray.

3.3 Tahapan Penelitian

1. Struktur es XVII diperoleh dari hasil penelitian sebelumnya yang dibangun menurut aturan Bernal-Fowler [19].
2. Hidrat-hidrogen struktur es XVII pada keadaan okupansi maksimum diperoleh dari hasil simulasi GCMC (Grand-Canonical Monte Carlo) [6].
3. Simulasi dinamika molekuler hidrat-hidrogen struktur es XVII dijalankan menggunakan program GROMACS 2018.7.
4. Analisis MSD (*Mean Square Displacement*) dilakukan untuk mengukur perpindahan rata-rata molekul hidrogen di dalam es XVII terhadap fungsi waktu, yang kemudian hasilnya dibandingkan dengan es II.



- Analisis kuantitatif orientasi molekul hidrogen di dalam es XVII dilakukan untuk mengetahui distribusi sudut molekul hidrogen yang bergerak di dalam es XVII.

3.4 Prosedur Kerja

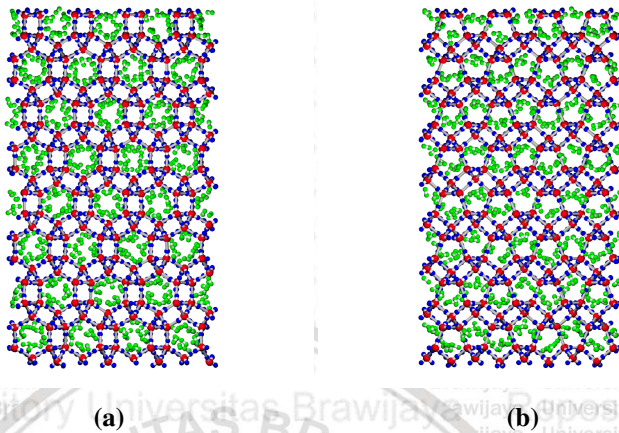
3.4.1 Model Potensial dan Konfigurasi Awal

Tabel 3.1. Parameter model molekul air TIP4P/Ice (*Transferable Intermolecular Potential with 4 Points*) dan model molekul hidrogen badan tegar linier (*linear rigid body*).

model	posisi	$q(e)$	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(\text{kJ mol}^{-1})$
TIP4P/Ice	H	+0.5897		
	O		3.1668	0.8822
	MW	-1.1794		
H ₂	H	+0.4932		
	MH	-0.9864	3.038	0.2852

Dalam penelitian ini, molekul air dimodelkan dengan model TIP4P/Ice yang mempunyai 4 situs [20]. Molekul hidrogen dimodelkan dengan model badan tegar linier yang mempunyai 3 situs [6]. Konfigurasi awal hidrat-hidrogen struktur es XVII diperoleh dari simulasi GCMC pada kondisi okupansi maksimum. Hidrat-hidrogen struktur es XVII pada kondisi okupansi maksimum mempunyai 768 molekul air dan 427 molekul hidrogen dengan panjang Sel simulasi $2,46 \times 4,34 \times 2,36$ nm. Kemudian dilakukan *quenching* pada struktur hidrat-hidrogen struktur es XVII menggunakan metode gradien konjugat pada 0 K untuk mendapatkan struktur *ground-state*. Interaksi antarmolekul non-ikatan dinyatakan sebagai penjumlahan potensial Lennard-Jones 12-6 dan potensial Coulomb [21]. Interaksi molekul air dengan molekul hidrogen untuk parameter Lennard-Jones dihitung menurut aturan kombinasi Lorentz-Berthelot [22].

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$



Gambar 3.1. Konfigurasi awal molekul hidrogen di dalam es XVII (a) pada bidang xy dan (b) pada bidang yz

3.4.2 Detail Komputasi

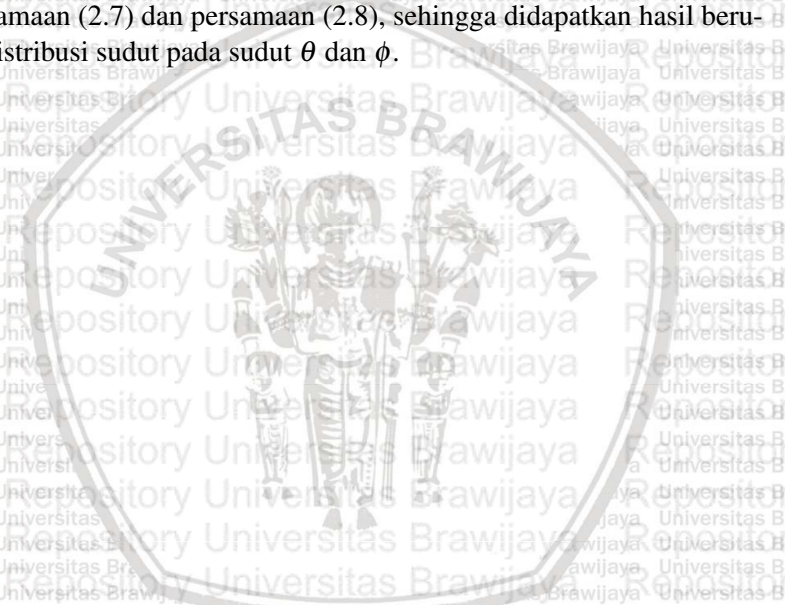
Hidrat-hidrogen struktur es XVII pada keadaan *ground-state* yang diperoleh dari proses *quenching* disimulasikan menggunakan metode simulasi dinamika molekuler. Simulasi dinamika molekuler pada kondisi isothermal-isobarik (NPT) dilakukan selama 50 ns dengan langkah waktu 1 fs. Parameter simulasi untuk interaksi Coulomb menggunakan PME (Particle-Mesh Ewald) [23] dan interaksi van der Waals diterapkan pada jarak 0.8655 nm dengan menerapkan *switching function* yang dimulai dari jarak 0.6655 nm. Untuk temperatur sistem dipertahankan menggunakan termostat Nose-Hoover, sedangkan tekanan sistem dipertahankan menggunakan barostat Parrinello-Rahman [1]. Temperatur sistem divariasikan pada 170, 190, 210, 230, 250, 273 K yang masing-masing dipertahankan pada tekanan 2,5 GPa. Didapatkan hasil simulasi dinamika molekuler berupa file trajektori yang berisi vektor posisi dari setiap molekul yang kemudian digunakan untuk analisis MSD dan distribusi sudut.

3.4.3 Analisis data

Setelah dilakukan simulasi dinamika molekuler, dilakukan analisis data menggunakan metode analisis MSD (*Mean Square Displace-*



ment) dan metode analisis distribusi sudut. Metode analisis MSD digunakan untuk mengetahui dinamika molekul hidrogen di dalam struktur es XVII, dimana dinamika molekul hidrogen diketahui dari menghitung posisi setiap molekul hidrogen menggunakan persamaan (2.3). Hasil dari analisis MSD adalah rata-rata jarak perpindahan (\AA^2) dan koefisien difusi ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) molekul hidrogen di dalam es XVII. Sedangkan metode analisis distribusi sudut digunakan untuk mengetahui orientasi atau kecenderungan molekul hidrogen menata dirinya di dalam es XVII. Distribusi sudut molekul hidrogen dapat dihitung menggunakan persamaan (2.7) dan persamaan (2.8), sehingga didapatkan hasil berupa distribusi sudut pada sudut θ dan ϕ .

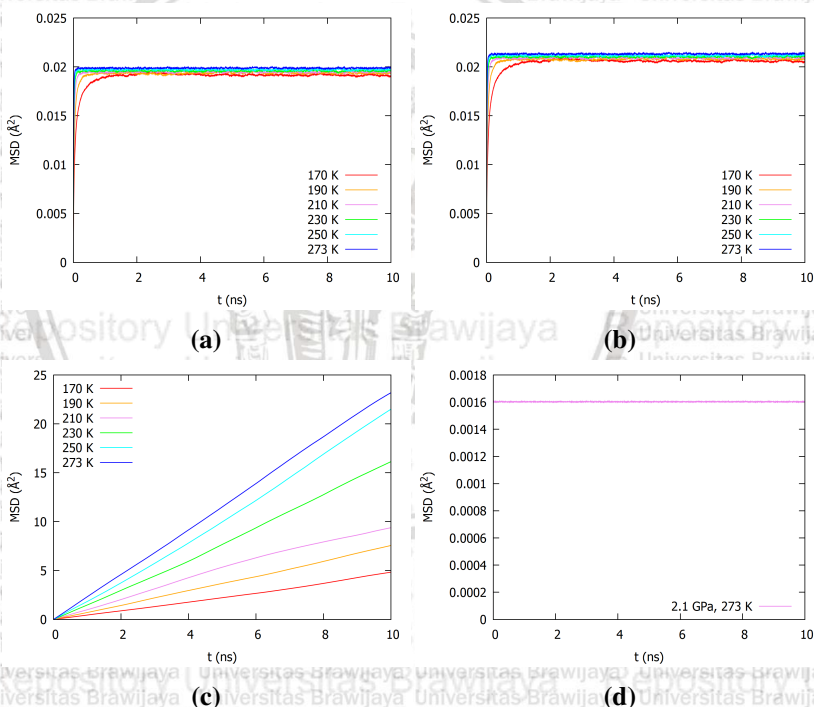


BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Dinamika molekul hidrogen di dalam es XVII

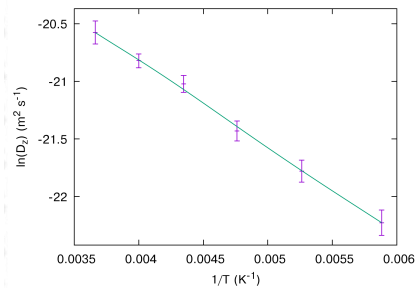
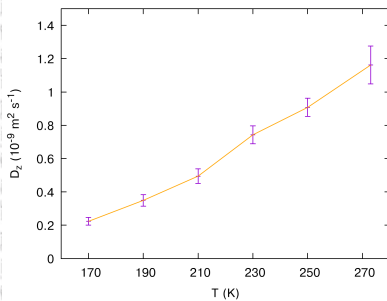
Mean Squared Displacement (MSD) atau kuadrat perpindahan rata-rata mendeskripsikan jarak rata-rata yang ditempuh oleh partikel, atom maupun molekul, per satuan waktu di dalam suatu sistem. MSD dapat dihitung dengan menghitung selisih antara posisi molekul hidrogen awal dan posisi molekul hidrogen ke- t .



Gambar 4.1. *Mean square displacement* untuk perpindahan molekul hidrogen yang searah (a) sumbu x , (b) y , dan (c) z dalam struktur es XVII dan (d) untuk es II

Gambar 4.1 menunjukkan pergerakan molekul hidrogen di dalam es XVII pada saat okupansi hidrat-hidrogen struktur es XVII ber-

ada pada keadaan maksimum. Di dalam es XVII terdapat terowongan spiral dimana dari gambar 4.1a dan 4.1b dapat dilihat bahwa molekul hidrogen bergerak dinamis pada sumbu x dan pada sumbu y . Namun gerakan tersebut tidak diiringi dengan perpindahan molekul hidrogen dari satu terowongan ke terowongan yang lainnya. Untuk mengetahui perpindahan molekul hidrogen dari satu terowongan ke terowongan yang lain dapat diketahui dari rata-rata jarak perpindahannya. Adanya pergerakan molekul hidrogen pada sumbu x dan sumbu y dipengaruhi oleh bentuk dari terowongan es XVII yang berbentuk spiral. Pergerakan molekul hidrogen dalam terowongan spiral dipengaruhi oleh temperatur, dimana semakin tinggi temperatur yang diberikan pada sistem maka pergerakan molekul hidrogen pada sumbu x dan y akan semakin cepat begitu pula dengan sebaliknya. Di sisi lain, ruang kosong pada es II juga merupakan terowongan yang memanjang searah sumbu z , namun bentuknya menyerupai silinder. Gambar 4.1c menunjukkan bahwa molekul hidrogen berdifusi pada arah sumbu z yang merupakan arah perpanjangan terowongan spiral pada es XVII. Bentuk terowongan pada es XVII diketahui mempengaruhi dinamika molekul hidrogen karena molekul hidrogen yang terperangkap di dalam terowongan es II pada kondisi okupansi maksimum diketahui tidak mengalami difusi pada sumbu z [1]. Seperti yang telah disebutkan, terowongan es II berbentuk silinder, sedangkan terowongan es XVII berbentuk spiral. Selain itu diskontinuitas ruang pada terowongan spiral kemungkinan menyebabkan rapatan molekul hidrogen dalam terowongan es XVII lebih rendah dibandingkan rapatan molekul hidrogen dalam terowongan es II yang kontinu.



Gambar 4.2. Koefisien difusi terhadap sumbu z ((a) D_z dan (b) $\ln(D_z)$)

Difusi molekul hidrogen di dalam terowongan spiral es XVII juga dipengaruhi oleh temperatur sistem. Gambar 4.2a menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur sistem, maka semakin cepat pula molekul hidrogen berdifusi. Hal ini sesuai dengan teori kinetika gas yang menyebutkan bahwa energi kinetik rata-rata molekul berbanding lurus dengan temperatur sistem, sementara energi kinetik mencerminkan laju translasi dan rotasi molekul. Persamaan Arrhenius bisa digunakan untuk menghubungkan difusi langsung dengan temperatur [24]:

$$D = D_0 - \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.1)$$

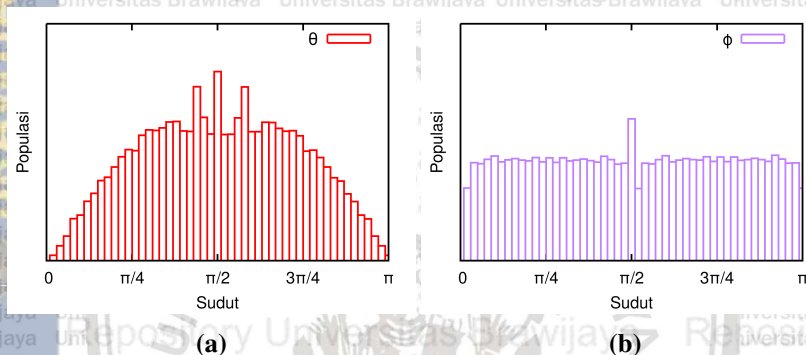
Dengan D_0 adalah difusi maksimum pada batas $T \rightarrow \infty$, Q adalah energi aktivasi untuk perpindahan dari sangkar yang stabil ke sangkar yang berdekatan, dan R adalah konstanta gas. Jika persamaan 4.1 dituliskan dalam bentuk logaritma, maka akan menjadi persamaan linier:

$$\ln(D_z) = \ln(D_0) - \left(\frac{Q}{R T}\right) \quad (4.2)$$

D_0 dan Q dapat diperoleh dari regresi linier Gambar 4.2b, dengan nilai D_0 $1,85 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dan Q $-6,26 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.2 Analisis kuantitatif orientasi molekul hidrogen di dalam es XVII

Analisis kuantitatif orientasi molekul hidrogen di dalam es XVII dinyatakan dalam bentuk distribusi sudut molekul hidrogen, yaitu sudut θ dan ϕ , karena molekul hidrogen dimodelkan sebagai badan tegar (*linear rigid body*).



Gambar 4.3. Distribusi sudut molekul hidrogen yang terdiri dari: sudut θ (a) dan ϕ (b)

Gambar 4.3 menunjukkan distribusi sudut molekul hidrogen di dalam es XVII pada temperatur 170 K. Sudut θ menggambarkan orientasi molekul hidrogen terhadap sumbu z dan sudut ϕ menggambarkan orientasi molekul hidrogen terhadap bidang yang tegak lurus dengan sumbu z . Gambar 4.3 (a) menunjukkan bahwa orientasi molekul hidrogen di dalam struktur es XVII pada temperatur 170 K cenderung tersebar di sekitar sudut $\theta = \frac{\pi}{2}$. Selain itu, orientasi molekul hidrogen pada bidang yang tegak lurus dengan sumbu z , yang dinyatakan sebagai sudut ϕ , tidak menunjukkan kecenderungan nilai sudut tertentu yang mengindikasikan molekul hidrogen dapat menata dirinya secara bebas pada bidang xy . Variasi temperatur menunjukkan bahwa orientasi dari molekul hidrogen tidak bergantung pada temperatur, setidaknya pada temperatur 170, 190, 210, 250, dan 273 K dengan masing-masing tekanan 2.5 GPa.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa molekul hidrogen yang berada di dalam terowongan spiral es XVII dapat berdifusi di sepanjang terowongan meskipun dalam kondisi okupansi maksimum dengan nilai difusi maksimum (D_0) $1.85 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Hal ini berbeda dengan dinamika molekul hidrogen yang tidak berdifusi dalam terowongan es II ketika tingkat okupansinya mencapai maksimum. Orientasi molekul hidrogen di bidang xy bersifat bebas atau tak-tentu, sedangkan sudut θ molekul hidrogen cenderung terdistribusi di sekitar sudut $\frac{\pi}{2}$.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk menunjukkan secara spesifik dinamika molekul hidrogen di dalam es XVII, seperti mekanisme molekul hidrogen atau menghitung rapatan molekul hidrogen di dalam es XVII untuk setiap terowongan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Harada, A., Arman, Y., Miura, S. (2019), Molecular dynamics study on fast diffusion of hydrogen molecules in filled ice II, *Journal of Molecular Liquids*, 292: 111316.
- [2] Ahn, Y.H., Moon, S., Koh, D.Y., Hong, S., Lee, H., Lee, J.W., Park, Y. (2020), One-step formation of hydrogen clusters in clathrate hydrates stabilized via natural gas blending, *Energy Storage Materials*, 24(June 2019): 655–661.
- [3] Mao, W.L., Koh, C.A., Sloan, E.D. (2007), Clathrate hydrates under pressure, *Physics Today*, 60(10): 42–47.
- [4] Sloan, E., Koh, C.A. (2007), *Clathrate hydrates of natural gases*, CRC press.
- [5] del Rosso, L., Celli, M., Ulivi, L. (2017), Ice XVII as a Novel Material for Hydrogen Storage, *Challenges*, 8(1): 3.
- [6] Hakim, L., Koga, K., Tanaka, H. (2010), Thermodynamic stability of hydrogen hydrates of ice I_c and II structures, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(14): 1–11.
- [7] Amos, D.M., Donnelly, M.E., Teeratchanan, P., Bull, C.L., Falenty, A., Kuhs, W.F., Hermann, A., Loveday, J.S. (2017), A Chiral Gas-Hydrate Structure Common to the Carbon Dioxide-Water and Hydrogen-Water Systems, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(17): 4295–4299.
- [8] Michl, J., Sega, M., Dellago, C. (2019), Phase stability of the ice XVII-based CO₂ chiral hydrate from molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Physics*, 151(10): 104502.
- [9] English, N.J., MacElroy, J.M. (2015), Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges, *Chemical Engineering Science*, 121: 133–156.

- [10] Lasich, M., Tumba, K. (2019), Single-site Langmuir-type adsorption in structure-I clathrate hydrates: A molecular simulation study using a general self-consistent force field, *Fluid Phase Equilibria*, 489: 111–116.
- [11] Cai, J., Tao, Y.Q., von Solms, N., Xu, C.G., Chen, Z.Y., Li, X.S. (2019), Experimental studies on hydrogen hydrate with tetrahydrofuran by differential scanning calorimeter and in-situ Raman, *Applied Energy*, 243: 1–9.
- [12] Liu, J., Yan, Y., Chen, G., Hou, J., Yan, Y., Liu, H., Li, S., Zhang, J. (2019), Prediction of efficient promoter molecules of sH hydrogen hydrate: An ab initio study, *Chemical Physics*, 516: 15–21.
- [13] Fortes, A.D., Wood, I.G., Alfredsson, M., Vočadlo, L., Knight, K.S. (2005), The incompressibility and thermal expansivity of D₂O ice II determined by powder neutron diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 38(4): 612–618.
- [14] Catti, M., Del Rosso, L., Ulivi, L., Celli, M., Grazi, F., Hansen, T.C. (2019), Ne- and O₂-filled ice XVII: A neutron diffraction study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(27): 14671–14677.
- [15] Del Rosso, L., Celli, M., Ulivi, L. (2016), New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice, *Nature Communications*, 7(1): 1–7.
- [16] Allen, M.P., Tildesley, D.J. (2017), *Computer simulation of liquids*, Oxford university press.
- [17] Pradana, I.P., Hakim, L. (2019), The condensation behaviours of carbon dioxide on MgO surface, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 239(1): 012017.
- [18] Abraham, M.J., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J.C., Hess, B., Lindahl, E. (2015), Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers, *SoftwareX*, 1: 19–25.

- [19] Matsumoto, M., Yagasaki, T., Tanaka, H. (2018), GenIce: Hydrogen-Disordered Ice Generator, *Journal of Computational Chemistry*, 39(1): 61–64.
- [20] Abascal, J.L., Sanz, E., Fernández, R.G., Vega, C. (2005), A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice, *Journal of Chemical Physics*, 122(23): 234511.
- [21] M.J. Abraham D. van der Spoel, E.L.B.H., the GROMACS development team (2019), *GROMACS User Manual version 2018.7*, www.gromacs.org.
- [22] DUH, D.M., HENDERSON, D., ROWLEY, R.L. (1997), Some effects of deviations from the Lorentz-Berthelot combining rules for mixtures of Lennard-Jones fluids, *Molecular Physics*, 91(6): 1143–1147.
- [23] Van Der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., Groenhof, G., Mark, A.E., Berendsen, H.J. (2005), GROMACS: Fast, flexible, and free, *Journal of Computational Chemistry*, 26(16): 1701–1718.
- [24] Ikeda-Fukazawa, T., Kawamura, K., Hondoh, T. (2004), Mechanism of molecular diffusion in ice crystals, *Molecular Simulation*, 30(13-15): 973–979.



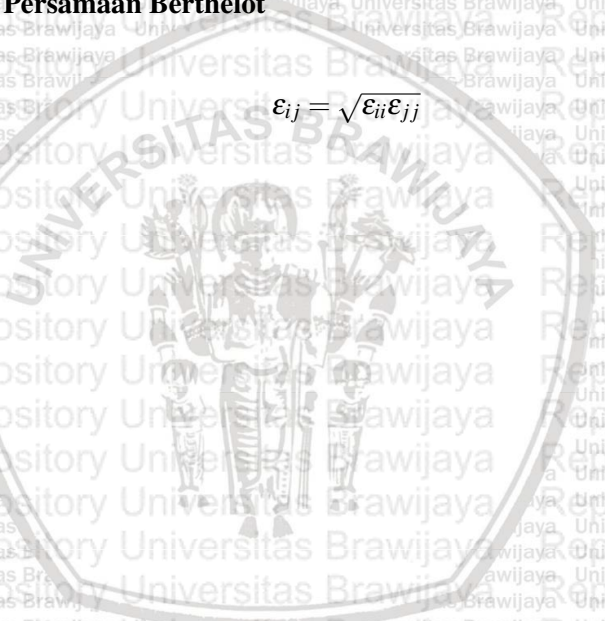
LAMPIRAN A. **Persamaan Lorentz-Berthelot**

1.1 **Persamaan Lorentz**

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

1.2 **Persamaan Berthelot**

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$$



LAMPIRAN B. File parameter simulasi (.mdp)

```
integrator = md
dt = 0.001
nsteps = 50000000
nstxout = 1000
nstvout = 1000
nstlog = 1000
nstcalcenergy = 100
nstenergy = 1000
nstxout-compressed = 1000
compressed-x-precision = 1000
compressed-x-grps = HYDRO ICE
energygrps = HYDRO ICE
cutoff-scheme = Verlet
nstlist = 10
ns-type = grid
pbc = xyz
periodic-molecules = no
coulombtype = PME
rcoulomb = 0.8655
vdwtype = Cut-off
vdw-modifier = Potentialh
rvdw-switch = 0.6655
rvdw = 0.8655
DispCorr = EnerPres
pme-order = 6
ewald-rtol = 1e-5
ewald-geometry = 3d
tcoupl = nose-hoov
tc-grps = SYSTEM
```



LAMPIRAN C. Data koefisien difusi

3.1 Data Koefisien difusi (D_z)

T (K)	D_z ($m^2 s^{-1}$)	std dev
170	0.22342×10^{-9}	0.022853709
190	0.34922×10^{-9}	0.034250285
210	0.49470×10^{-9}	0.043106902
230	0.74274×10^{-9}	0.053403305
250	0.90756×10^{-9}	0.054412205
273	1.16204×10^{-9}	0.113820310

3.2 Data ln koefisien difusi ($\ln(D_z)$)

1/T (K^{-1})	$\ln(D_z)$ ($m^2 s^{-1}$)	std dev
0.005882353	-22.2265482	0.109434711
0.005263158	-21.7790445	0.095748791
0.004761905	-21.4300810	0.086582289
0.004347826	-21.0228068	0.073569410
0.004000000	-20.8216959	0.059861123
0.003663004	-20.5770256	0.099817989

LAMPIRAN D. Perhitungan difusi maksimum (D_0) dan energi aktifasi (Q)

$$D_z = D_0 - \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\ln(D_z) = \ln(D_0) - \left(\frac{Q}{R T}\right)$$

$$y = ax + b$$

$$y = -753.49x - 17.804$$

$$\frac{Q}{R T} = -753.49x$$

$$Q = -753.49 \times R$$

$$Q = -753.49 \times 8.31446261815324 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$Q = -6.26 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\ln(D_0) = -17.804$$

$$D_0 = 1.8527680127 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

