

## SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL (SEBUAH PENGANTAR)

Hermawan K. Dipojono

*Laboratorium Komputasi Material, Departemen Teknik Fisika ITB  
Jl. Ganesha 10 Bandung 40132  
e-mail: dipojono1@tf.itb.ac.id*

### ABSTRAK

**SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL (SEBUAH PENGANTAR).** Makalah ini akan membahas simulasi dinamika molekul sebagai sebuah metoda alternatif yang dapat digunakan untuk mempelajari sifat-sifat atau karakteristik suatu materi. Beberapa hasil simulasi untuk sistem atom dan elektron akan disajikan pula sebagai suatu contoh kegunaan dan kesederhanaan metoda ini.

### ABSTRACT

**MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION (AN INTRODUCTORY).** Molecular dynamics simulation as an alternative method that can be used for studying materials characteristics is presented in this paper. A number of simulation results for systems of atoms and electrons is discussed and presented as examples of its spectrum and simplicity.

### PENDAHULUAN

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. Mengingat belum ada alternatif lainnya yang dapat digunakan untuk memecahkan persoalan itu sampai ketinggian yang cukup rinci maka metoda simulasi dinamika molekul ini merupakan sesuatu yang tidak terhindarkan dalam penelitian baik untuk ilmu murni maupun rekayasa. Metoda ini, sejak pertama kali dipopulerkan kembali oleh Alder dan Wainwright [1], telah digunakan dengan amat luas oleh berbagai disiplin ilmu, termasuk dalam ilmu dan rekayasa materi [2-6]. Makalah ini akan mengupas secara rinci mengenai metoda ini dan menyajikan sejumlah hasil simulasi yang telah dilakukan untuk sistem atom dan elektron.

Pertanyaan yang sering muncul dalam berbagai konteks penelitian ilmu dan rekayasa materi adalah adakah relasi antara sifat-sifat makroskopis materi dengan interaksi yang ada di tingkat atom atau molekul penyusun materi tersebut. Sudah barang tentu melalui eksperimen, yang pasti tidak murah dan tidak pula sederhana, dapat dideduksi sifat-sifat mikroskopis yang berpengaruh terhadap sifat-sifat makroskopis materi. Dinamika molekul memberikan sebuah alternatif untuk mereproduksi tingkah laku mikroskopis itu dengan

menggunakan sistem model. Kemajuan teknologi komputer telah memungkinkan untuk mencari jawaban persoalan yang lebih kompleks disertai meningkatnya harapan untuk bisa mendapatkan jawaban yang lebih realistis.

Terdapat dua buah persoalan utama yang harus diselesaikan dalam menggunakan metoda simulasi dinamika molekul ini. Pertama adalah menentukan model energi potensial yang mengatur hubungan antara atom-atom atau molekul-molekul yang saling berinteraksi di dalam sistem. Dari model energi potensial inilah gaya-gaya yang mempengaruhi dinamika sistem dapat ditentukan. Kedua, menentukan algoritma dan metoda numerik yang tepat dan efisien untuk digunakan dalam memecahkan persoalan dinamika yang amat kompleks ini. Makalah ini akan memulai pembahasannya dengan menyoroti persoalan pertama terlebih dahulu. Pada bagian ini akan dibahas terlebih dahulu model-model energi potensial klasik-empirik dan diakhiri dengan model yang menggunakan sepenuhnya pendekatan mekanika kuantum. Kemudian makalah ini akan membahas pula sejumlah algoritma dan metoda numerik yang banyak digunakan dalam studi materi dengan menggunakan metoda ini. Termasuk dalam bagian ini juga akan dikemukakan algoritma untuk melakukan simulasi dengan temperatur dan tekanan yang terkontrol.

## MODEL ENERGI POTENSIAL

Keabsahan model materi di tataran mikroskopis sangat ditentukan oleh pemahaman komprehensif mengenai komponen-komponen penyusun materi itu. Meskipun deskripsi mengenai hal ini secara prinsip harus didasarkan pada mekanika kuantum namun pendekatan mekanika klasik, yaitu memperlakukan atom-atom atau molekul-molekul sebagai suatu titik massa, dalam batas-batas tertentu masih dapat digunakan. Model paling sederhana yang dapat digunakan untuk menjelaskan suatu materi didasarkan pada konsep partikel-partikel berbentuk bola yang saling berinteraksi yang untuk kemudahannya dalam pembahasan selanjutnya partikel itu disebut atom. Interaksi itu, dalam tataran yang paling sederhana, terjadi antar pasangan atom yang memenuhi dua buah kriteria dasar hubungan antar atom. Pertama, interaksi itu harus mampu menahan tekanan pasangan atom yang saling berinteraksi dan konsekuensinya adalah pasangan yang saling mendekat akan menghadapi gaya tolak-menolak. Kedua, interaksi itu mempunyai sifat mengikat pasangan atom sehingga pasangan itu akan tarik-menarik jika saling menjauh. Model sederhana ini kemudian terus berkembang hingga mencapai kemantapannya dengan dilibatkannya mekanika kuantum untuk menangani hadirnya partikel elementer seperti elektron. Dalam bagian ini kita akan membahas model energi potensial paling sederhana terlebih dahulu sebelum membahas model *ab initio* yang lebih komprehensif.

### Potensial Lennard-Jones

Model energi potensial yang dianggap paling sederhana, yang pada mulanya dimaksudkan sebagai model cairan argon, adalah potensial Lennard-Jones. Dalam model ini untuk pasangan atom dengan indeks  $l$  dan  $l'$  yang terletak berturut-turut di koordinat  $R_l$  dan  $R_{l'}$ , energi potensialnya dinyatakan oleh :

$$U(R_{ll'}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{ll'}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{ll'}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

di mana  $R_{ll'} = |R_l - R_{l'}|$  yaitu jarak antara atom  $l$  dan  $l'$ . Parameter  $\epsilon$ , menyatakan kekuatan interaksi sedangkan parameter  $\sigma$ , menyatakan suatu skala panjang; interaksi itu akan tolak-menolak pada jarak yang dekat dan akan tarik-menarik pada jarak yang relatif jauh, serta akhirnya akan tidak berpengaruh sama sekali pada suatu jarak yang lebih besar dari jarak potong (*cut off*).

Potensial interaksi Lennard-Jones di atas dapat disederhanakan lebih lanjut dengan mengabaikan gaya tarik-menarik yang terjadi di bagian yang mendekati nol yaitu dengan cara merubah persamaan (1) menjadi :

$$U(R_{ll'}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{ll'}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{ll'}} \right)^6 \right] + \alpha, & R_{ll'} \leq R_c \\ 0 & R_{ll'} > R_c \end{cases}$$

sehingga waktu komputasi dapat dihemat dengan cara mengabaikan interaksi pasangan atom yang mempunyai jarak lebih besar dari  $R_c$ . Dalam banyak kasus biasanya dipilih  $R_c = 2,50\sigma$ , di mana  $U(R_c) = -0,0163\epsilon$  dan besarnya gaya adalah  $-0,039\epsilon/\sigma$ . Parameter  $\epsilon$ , mempunyai satuan energi sedangkan parameter  $\sigma$ , mempunyai satuan panjang. Untuk tujuan dinamika molekul berbasis potensial Lennard-Jones ini sering juga digunakan satuan satuan tanpa dimensi yaitu dengan menggunakan  $\sigma$ , untuk satuan panjang  $m$ , untuk satuan massa, dan  $\epsilon$ , untuk satuan energi. Dengan kata lain mengganti  $r \rightarrow r\sigma$  untuk panjang,  $e \rightarrow e\epsilon$  untuk energi, dan  $t \rightarrow t\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$  untuk waktu.

Jika model energi ini digunakan untuk keperluan memodelkan sistem argon cair [7] maka relasi antara satuan-satuan tanpa dimensi dan satuan fisis dinyatakan dalam besaran berikut. Panjang dinyatakan dalam  $\epsilon = 3,4\text{\AA}$ . Satuan energi diberikan oleh  $\epsilon/k_B = 120\text{K}$ , yang berarti bahwa  $\epsilon = 120 \times 8,314 \text{Joule/mole}$ . Dengan menggunakan massa atom argon adalah  $m = 39,95 \times 1,6747 \times 10^{-24}$  gram, maka satuan waktu dinamika molekul setara dengan  $2,161 \times 10^{12}$  detik; jadi sebuah selang waktu yang umum dipakai sebesar  $\Delta t = 0,005$ , adalah setara dengan kurang lebih  $10^{-24}$  detik. Selanjutnya jika  $N_a$  adalah jumlah atom yang berada di dalam boks simulator dengan panjang sisi sisinya adalah  $L$ , maka untuk rapat jenis cairan argon sebesar  $0,942 \text{ gram/cm}^3$ , akan berarti bahwa  $L = 4,142 N_a^{1/3} \text{\AA}$ , yang dalam satuan yang telah direduksi akan menjadi  $L = 1,218 N_a^{1/3}$ .

### Parameterisasi Ikatan Kuat

Parameterisasi ikatan kuat (*tight binding parameterized energy model*) merupakan salah satu model yang cukup populer karena di samping dapat digunakan untuk memodelkan sistem yang melibatkan elektron-elektron juga komputasinya relatif lebih hemat waktu (dibandingkan dengan model *ab initio*) yang akan dibahas di bab selanjutnya. Model energi ini banyak digunakan untuk studi bahan-bahan semikonduktor baik untuk kristal tunggal maupun amorf. Parameter-parameter di dalam model ini ditentukan, misalnya, dengan menggunakan metoda *fitting* terhadap data dari eksperimen maupun data dari model yang lebih akurat (seperti data model energi *ab initio*). Dalam kesempatan ini akan dibahas secara rinci sebuah contoh dari model energi ikatan kuat untuk sistem silikon. Sengaja dipilih silikon karena sistem ini mempunyai sifat-sifat yang menarik, yaitu pada temperatur  $0^\circ\text{K}$ , bersifat isolator, sedangkan pada fasa cairnya bersifat konduktor, dan pada temperatur diantara keduanya sistem silikon bersifat semikonduktor. Di samping itu data-data sistem silikon amat lengkap sehingga merupakan sistem yang tepat untuk dipilih sebagai contoh.

Misalkan sistem silikon tersebut terdiri atas  $N$  buah atom dengan koordinatnya dinyatakan oleh  $R_l$  dimana  $l = 1, 2, \dots, N$  menyatakan identitas atom-atom tersebut.

Mengingat masing masing atom tersebut mempunyai empat buah elektron valensi maka keadaan bebasnya dapat dinyatakan oleh fungsi gelombang  $\psi_i$  di mana  $i = 1, 2, \dots, 2N$ . Kemudian keadaan bebas ini diuraikan dalam suatu kombinasi linier basis  $\{\phi_{l\alpha}\}$  di mana  $l$  menyatakan indeks atom dan  $\alpha$ , menyatakan indeks orbital. Dengan demikian dapat dituliskan bahwa :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^N \sum_{\alpha=1}^4 c_{l\alpha}^i \phi_{l\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

di mana,  $C_{l\alpha}^i$  merupakan bobot dari fungsi gelombang dengan indeks  $i$  untuk atom dengan indeks  $l$ , pada orbital  $\alpha$ . Adapun energi total sistem elektron dan atom untuk sistem silikon  $U(\{\mathbf{R}_l\}\{C_l^i\})$ , dapat dibangun dengan menggunakan model Tomanek dan Schluter [8], yang untuk kepentingan dinamika molekul perlu dilakukan sedikit modifikasi yaitu dengan memasukkan faktor berupa sebuah fungsi potong (*cutoff*), sebagai berikut :

$$U = E^{bs} + E_2 - E_3 \quad (3)$$

di mana  $E^{bs}$ , adalah energi struktur pita (*band structure energy*) yang diturunkan berdasarkan parameterisasi tetangga terdekat atom terkait sebagaimana diusulkan oleh Chadi [9]. Adapun elemen matriks  $\langle \psi_{l',\alpha} | H | \psi_{l,\alpha} \rangle$  untuk orbital orbital pada atom atom  $l'$ , dan  $l$ , yang terpisah oleh jarak sebesar  $R$ , akan mengandung fungsi potong yang disebutkan di atas. Secara lebih terinci fungsi energi tersebut di atas dapat dituliskan sebagai berikut

$$\begin{aligned} E^{bs} &= 2 \sum_i^{2N} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle - N E_{S_i}^0 \\ &= 2 \sum_i^{2N} \sum_{l'\alpha'} \sum_{l\alpha} c_{l'\alpha'}^i c_{l\alpha}^i \langle \phi_{l'\alpha'} | H | \phi_{l\alpha} \rangle - N E_{S_i}^0 \\ &= 2 \sum_i^{2N} \sum_{l'\alpha'} \sum_{l\alpha} c_{l'\alpha'}^i c_{l\alpha}^i \langle l'\alpha' | H | l\alpha \rangle - N E_{S_i}^0 \end{aligned} \quad (4)$$

Adapun elemen matriks  $[l'\alpha' | H | l\alpha]$  dapat ditentukan dengan memperhatikan kedua kasus berikut ini. Pertama, untuk kasus di mana atom  $l$  sama dengan atom  $l'$ , maka dapat digunakan persamaan berikut ini

$$\langle l'\alpha' | H | l\alpha \rangle = \begin{cases} E_S & \text{if } \alpha = 1, \\ E_P & \text{if } \alpha = 2, 3, 4, \\ 0 & \text{if } \alpha \neq \alpha' \end{cases}$$

Kedua, untuk kasus di mana  $l \neq l'$  elemen matriks  $[l'\alpha' | H | l\alpha]$  bagi orbital orbital pada atom yang berbeda diasumsikan mengandung fungsi potong  $f(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}| - R_c)$  sehingga diperoleh

$$\langle l'\alpha' | H | l\alpha \rangle = f(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}| - R_c) E_{l\alpha, l'\alpha'} \frac{R_0^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|^2}$$

dengan  $R_0 = 2,35\text{\AA}$ , adalah jarak antar tetangga terdekat di dalam struktur intan silikon. Adapun  $R_c$ , adalah jarak

potong yang biasanya dapat diambil sama dengan panjang ikatan atom (*bond length*). Sedangkan  $E_{S_i}^0$ , adalah energi sebuah atom netral (terisolasi) yang besarnya sama dengan  $2(E_s + E_p)$ , dimana  $E_s = [\mathcal{O}_s | H | \mathcal{O}_s]$  dan  $E_p = [\mathcal{O}_{lxyz} | H | \mathcal{O}_{lxyz}]$ .

Faktor energi total lainnya, yaitu  $E_2$ , adalah energi tolak menolak yang diperlukan untuk menetralkan pengaruh penghitungan dua kali (*double counting*) dari interaksi Coulomb yang terdapat dalam suku energi ikatan kuat. Energi  $E_2$ , ini juga mengandung kontribusi energi korelasi (*exchange correlation*) dan interaksi antar atom. Secara terinci energi ini diberikan oleh

$$E_2 = \sum_{l=2}^N \sum_{l'=1}^{l-1} E_r(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|) \quad (5)$$

Sedangkan  $E_3$ , dimasukkan sebagai salah satu faktor dari energi total sistem dengan alasan agar sistem tidak terpaku pada satu kemungkinan struktur atom saja. Dengan adanya faktor ini maka sistem dapat mengantisipasi perubahan energi akibat adanya perubahan jumlah ikatan kimia  $n_b$ .  $E_3$ , ini diberikan oleh persamaan

$$E_3 = N \left[ \phi_1 \left( \frac{n_b}{N} \right)^2 + \phi_2 \left( \frac{n_b}{N} \right) - \phi_3 \right] \quad (6)$$

Fungsi  $E_r$  dan  $n_b$  yang muncul dalam  $E_2$  dan  $E_3$  diberikan oleh persamaan persamaan sebagai berikut

$$E_r(R) = E_{S_{i_2}}^{\text{tot}}(R) f(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}| - R_c) - E_{S_i}^{bs}(R) \quad (7)$$

$$n_b = \sum_{l=2}^N \sum_{l'=1}^{l-1} f(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}| - R_c) \quad (8)$$

Adapun parameter parameter  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  dan  $\phi_3$  berturut-turut mempunyai harga 0,225, eV, 1,945eV, dan -1,03eV. Sedangkan harga parameter lainnya secara lebih terinci dapat dilihat dalam Khan[11].

#### Energi Total (*Ab initio*)

Perbedaan utama antara metoda (*ab initio*) dan metoda semi empiris (seperti metoda parameterisasi ikatan kuat yang telah kita bahas sebelumnya) adalah bahwa metoda yang pertama tidak memerlukan data data empiris sedangkan metoda memerlukan data data tersebut. Dengan demikian energi total di sini lebih bersifat generik. Meskipun demikian perlu ditekankan di sini bahwa sifat generik ini tidak berarti bahwa metoda ini sepenuhnya analitis dan eksak karena pada dasarnya selalu ada aproksimasi yang harus dilakukan juga dalam usaha mencari solusi sistem atom dan elektron yang amat kompleks ini. Aproksimasi yang dilakukan itu khususnya adalah bahwa sistem atom dan elektron dapat dilihat sebagai problema elektron semata-mata (*Born-Oppenheimer approximations*) mengingat bahwa massa atom jauh lebih besar dibanding massa elektron. Di samping itu juga sering digunakan aproksimasi kerapatan lokal (*local density approximations*) untuk menentukan energi korelasi dan *exchange*.

Di dalam metoda (*ab initio*) ini energi potensial pada umumnya dihitung secara konsisten (*self consistently*) dengan menggunakan rapat elektron mengikuti suatu skema teori fungsional rapat elektron (*density functional theory*) atau *dft*. Namun ada juga sejumlah metoda yang secara langsung menyelesaikan persamaan Schrodinger dalam suatu medan potensial yang secara cerdas diusulkan sehingga diperoleh hasil yang dapat dipertanggung-jawabkan. Metoda yang kedua ini biasanya sangat berguna untuk sistem nonperiodik. Dalam makalah ini hanya akan dibahas metoda pertama yaitu metoda yang berbasis pada teori fungsional rapat elektron.

Persamaan-persamaan yang biasa digunakan dalam formalisma *dft* adalah persamaan Kohn-Sham [12] untuk satu himpunan keadaan efektif elektron elektron. Pada dasarnya ini menyatakan orbital orbital elektron yang memenuhi kaidah orthonormalitas

$$\int \psi^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) dV = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (9)$$

dan energi potensial total dapat dinyatakan oleh

$$U[\{\psi(\mathbf{r})\}] = \sum_i k_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \right) dV + \int U_{nuc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dV \quad (10)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \phi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dV + \int f_{xc}(n(\mathbf{r})) dV + U_{nuc-nuc}$$

di mana  $f_{nuc-nuc}$  adalah suatu fungsi yang diketahui bentuknya,  $U_{nuc}$  adalah medan potensial yang ditimbulkan oleh suatu inti atom yang diberikan oleh

$$U_{nuc}(\mathbf{r}) = -k_c q_e^2 \sum_l \frac{Z_l}{R_{l\mathbf{r}}} \quad (11)$$

di mana  $k_c$  adalah konstanta Coulomb,  $R_{l\mathbf{r}}$  adalah jarak dari titik  $\mathbf{r}$  ke inti atom  $l$  dan  $q_e$  adalah muatan elektron.  $U_{nuc-nuc}$  merupakan energi interaksi statik antar inti atom yang dinyatakan oleh

$$U_{nuc-nuc}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} k_c q_e^2 \sum_{l \neq l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{R_{ll'}} \quad (12)$$

dengan  $Z_l$  menyatakan jumlah atom dari spesies  $l$ . Sedangkan  $k_i$  menyatakan jumlah elektron yang mengisi orbital  $i$  (biasanya sama dengan dua) dan

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i k_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2,$$

sedangkan  $\phi(\mathbf{r})$ , menyatakan potensial yang ditimbulkan oleh muatan sebuah elektron di  $\mathbf{r}$ , yang dapat ditentukan dengan menyelesaikan persamaan Poisson sebagai berikut

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi q_e^2 n(\mathbf{r})$$

Dari persamaan (10) terlihat dengan jelas bahwa energi total merupakan suatu fungsional dari orbital orbital elektron. Pilihan terhadap orbital orbital yang benar dilakukan dengan cara melakukan minimisasi energi total ini dengan memperhatikan syarat orthonormalitas yang

diberikan oleh persamaan (9). Secara garis besar ada dua cara untuk memperoleh energi total minimum itu. Pertama, menggunakan langsung dengan menganggapnya sebagai masalah minimisasi numerik dan menyelesaikannya dengan menggunakan teknik teknik minimisasi numerik beritendahi. Kedua, dengan mencari persamaan persamaan pengali Lagrange bagi suatu minimisasi beritendahi dan selanjutnya menggunakan metoda numerik untuk mencari solusi dari persamaan persamaan tersebut. Persamaan pengali Lagrange untuk teori fungsional rapat elektron inilah yang dikenal luas sebagai persamaan Kohn-Sham. Dapat ditunjukkan bahwa persamaan ini mempunyai bentuk sebagaimana halnya persamaan Schrödinger yaitu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (13)$$

di mana bentuk potensial  $U(\mathbf{r})$ , didefinisikan sebagai berikut

$$U(\mathbf{r}) \equiv U_{nuc}(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}) + f'_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (14)$$

dan dalam hal ini  $\epsilon_i \equiv \lambda_i / k_i$ . Mengingat bahwa pengali Lagrange di awal perhitungan merupakan konstanta yang tidak diketahui besarnya maka di sini digunakan  $\epsilon_i$ , yang dapat dilihat sebagai energi untuk setiap orbital.

Strategi umum yang digunakan untuk mencari energi total biasanya adalah sebagai berikut. Untuk dapat menghitung semua suku daripersamaan (10) maka diperlukan orbital orbital  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$  yang tepat dan ini dapat diperoleh dengan menyelesaikan persamaan (13) Untuk menentukan  $U(\mathbf{r})$ , berdasarkan (14) maka semua komponen persamaan ini harus dapat ditentukan terlebih dahulu. Harga minimum  $U[\{\psi_i(\mathbf{r})\}]$ , dapat diperoleh jika semua persamaan persamaan itu dipenuhi secara simultan. Khususnya rapat elektron harus konsisten (*self-consistent*): harga rapat elektron masukan harus menghasilkan  $U(\mathbf{r})$ , sedemikian rupa sehingga diperoleh sebuah himpunan orbital orbital  $\psi_i(\mathbf{r})$ , yang memberikanebuah rapat elektron sama dengan rapat elektron masukannya. Makalah ini tidak akan membahas lebih rinci lagi mengenai kedua metoda tersebut karena kedua metoda itu sudah merupakan sesuatu yang bersifat baku dan telah cukup banyak buku acuan yang membahasnya secara rinci (lihat misalnya di [13]).

Sebelum menutup bab ini perlu disampaikan di sini mengenai masalah satuan satuan atomis. Hal ini menjadi amat penting mengingat kesalahan kecil dalam komputasi bisa jadi memerlukan waktu berjam-jam untuk mencari penyebabnya. Salah satu cara untuk menghindari hal seperti ini adalah dengan menggunakan analisis dimensional (lihat misalnya di [14]). Dalam hal teori fungsional rapat elektron dapat dilihat ada empatbuah konstanta fisis: konstanta Planck  $\hbar$  massa elektron  $m$ , konstanta Coulomb  $K_c$ , dan muatan elektron  $q_e$ . Oleh karena itu dari pada menggunakan satuan satuan standar meter, kilogram, dan detik dapat digunakan satuan satuan  $L$ ,  $M$ , dan  $T$ , untuk satuan fundamental

panjang, massa, dan waktu. Ketiga alternatif satuan ini sangat membantu mengingat bahwa konstanta konstanta fisika itu selalu muncul dalam dua bentuk kombinasi saja yaitu  $\hbar^2/m$ , atau  $k_c q_e^2$ , yang selanjutnya dapat direduksi menjadi sama dengan satu jika digunakan satuan tertentu. Jadi

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{m} &= 1EL^2 \\ k_c q_e^2 &= 1EL \end{aligned} \quad (15)$$

di mana E, menyatakan energi satuan yang dalam hal ini  $E=1ML^2/T^2$ . Dari persamaan (15) dapat dengan mudah diperoleh solusi untuk L dan E, sebagai satuan atomis standar untuk panjang dan energi. Jadi untuk tujuan simulasi dinamika molekul dengan menggunakan model energi (*ab initio*), dan juga untuk energi ikatan kuat, biasanya digunakan satuan panjang dan energi.

$$L \equiv 1 \text{ bohr} = \frac{\hbar^2/m}{k_c q_e^2} = 0,52917725 \text{ \AA} \quad (16)$$

$$E \equiv 1 \text{ hartree} = \frac{(k_c q_e^2)^2}{\hbar^2/m} = 27,211396 \text{ eV} \quad (17)$$

## PERSAMAAN GERAK

Gaya yang bekerja pada sebuah atom akibat suatu distribusi energi  $U(R)$ , pada dasarnya diturunkan dari negatif gradien distribusi energi ini. Dengan demikian untuk suatu sistem yang terisolasi, yaitu sistem dengan jumlah atom N, dan volume sistem V, yang tetap, dengan distribusi energi  $U(R)$ , akan mempunyai persamaan gerak untuk atom  $l$ , sebagai berikut

$$M_l \ddot{R}_l = - \sum_{l' \neq l}^N \frac{\partial U(\{R_{ll'}\})}{\partial R_l} \quad (18)$$

di mana  $R_{ll'} = |R_l - R_{l'}|$  menyatakan jarak antara atom  $l$  dan  $l'$ .

Untuk sistem Lennard-Jones seperti yang diberikan oleh persamaan (1) dengan mudah dapat kita turunkan persamaan gerak atom  $l$ , adalah

$$M_l \ddot{a}_l = 24 \epsilon \sum_{l' \neq l}^N \left[ \frac{2\sigma^{12}}{R_{ll'}^{14}} - \frac{\sigma^6}{R_{ll'}^8} \right] [\hat{a}_x(R_{ll'x} - R_{l'l_x}) + \hat{a}_y(R_{ll'y} - R_{l'l_y}) + \hat{a}_z(R_{ll'z} - R_{l'l_z})]$$

di mana posisi atom  $l$ , dinyatakan oleh vektor  $R_l = \hat{a}_x R_{lx} + \hat{a}_y R_{ly} + \hat{a}_z R_{lz}$

Adapun untuk sistem yang menggunakan energi total dengan parameterisasi ikatan kuat seperti yang diberikan oleh persamaan (3) maka persamaan geraknya akan diberikan oleh

$$M_l \ddot{R}_l = - \frac{\partial E^{bs}}{\partial R_l} - \frac{\partial E_2}{\partial R_l} + \frac{\partial E_3}{\partial R_l} \quad (19)$$

di mana dengan menggunakan persamaan persamaan (4), (5) dan (6) dapat ditunjukkan bahwa

$$\begin{aligned} \frac{\partial (E^{bs}|H|E^{bs})}{\partial R_l} &= E_{l',\alpha',\alpha} \frac{R_0^2}{R_{ll'}^2} \frac{\partial f(R_{ll'})}{\partial R_l} + f(R_{ll'}) \frac{R_0^2}{R_{ll'}^2} \frac{\partial}{\partial R_l} [E_{l',\alpha',\alpha}] \\ &\quad f(R_{ll'}) E_{l',\alpha',\alpha} \frac{\partial}{\partial R_l} \left[ \frac{R_0^2}{R_{ll'}} \right] \end{aligned}$$

Jika digunakan energi total molekul diatomik silikon dari Raghavachari [10] maka dapat diperoleh

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{Si_2}^{tot}}{\partial R_l} &= \frac{A}{R_{ll'} R^*} \exp \left[ \frac{\gamma}{(a - R_{ll'}/R^*)^\nu} \right] \left[ p(R_{ll'}/R^*)^{(p-1)} - q(R_{ll'}/R^*)^{(q-1)} \right] \\ &\quad + \left\{ (R_{ll'}/R^*)^p - (R_{ll'}/R^*)^q \right\} \left\{ \frac{\gamma \nu}{(a - R_{ll'}/R^*)^{(\nu+1)}} \right\} (R_{ll'} - R^*) \end{aligned}$$

Sedangkan turunan dari energi struktur pita untuk molekul diatomik silikon dapat diperoleh dengan cara sama. Dengan demikian lengkaplah sudah seluruh perhitungan yang diperlukan untuk menurunkan persamaan gerak seandainya digunakan model energi ikatan kuat terparameterisasi.

Persamaan gerak untuk sistem yang menggunakan energi total *ab initio* dicari dengan menggunakan metoda Car-Parrinello [15]. Metoda ini menawarkan perhitungan yang paling murah dari segi waktu komputasi. Oleh karena itu metoda ini banyak digunakan untuk simulasi dinamika molekul *ab initio*. Pada dasarnya metoda ini memperlakukan derajat kebebasan (*degree of freedom*) elektron sebagai suatu massa semu (*fictitious mass*) dan dengan demikian mempunyai dinamika tersendiri. Jadi orbital elektron dan posisi atom divariasikan secara bersama-sama untuk menentukan energi minimum. Dalam formalisma ini sistem akan mempunyai dua jenis massa dengan dinamikanya masing masing. Lagrangian dari sistem tidak saja dapat digunakan untuk menentukan energi minimum sistem namun juga dapat digunakan untuk keperluan simulasi dinamika molekul.

Jika massa semu elektron adalah  $\mu$ , dan parameter pengali Lagrange dinyatakan oleh  $\Lambda$ , maka persamaan gerak dari massa semu elektron akan diberikan oleh

$$\mu \ddot{\Psi}_k = - \frac{\partial U[\{R_l\}, \{\Psi_i\}]}{\partial \Psi_k} + \sum_{nr} \Lambda_{knr} \Psi_{nr} \quad (20)$$

Sedangkan persamaan gerak dari atom atom diberikan oleh persamaan sebagai berikut

$$M_l \ddot{R}_l = - \frac{\partial U[\{R_l\}, \{\Psi_i\}]}{\partial R_l} + \sum_{knr} \Lambda_{knr} \frac{\partial (\Psi_k | \Psi_{nr})}{\partial R_l} \quad (21)$$

Sebagaimana halnya dengan energi ikatan kuat, dalam komputasinya, orbital elektron biasanya diuraikan

sebagai kombinasi linier suatu basis. Dengan demikian yang tidak diketahui dari persamaan persamaan diatas adalah koordinat atom ( $R_i$ ) koordinat massa elektron semu yang dalam hal ini dinyatakan oleh koefisien koefisien basis dalam kombinasi linier itu, dan konstanta konstanta pengali Lagrange. Perhatikan bahwa matriks  $\Lambda_{km}$  merupakan matriks simetri yang besarnya sama dengan setengah keadaan yang diduduki (*occupied states*) oleh elektron elektron dalam sistem.

Penghitungan gaya merupakan proses yang paling menyita waktu dalam simulasi dinamika molekul mengingat sumasi harus dilakukan untuk setiap atom. Meskipun demikian ada sejumlah cara untuk mengurangi konsumsi waktu tersebut. Salah satu di antaranya adalah memanfaatkan hukum ke tiga Newton, yaitu aksi sama dengan negatif reaksi atau dengan kata lain  $F_{ij} = -F_{ji}$ . Di samping itu penggunaan fungsi potong, daftar tetangga, dan untuk kasus kasus yang memungkinkan digunakannya pembagian ruang simulator menjadi beberapa sel simulator juga dapat mereduksi konsumsi waktu dalam komputasi persamaan gerak ini.

## SYARAT BATAS PERIODIK

Dinamika molekul biasanya dipakai untuk sistem sistem yang terdiri atas beberapa puluh sampai beberapa ribu atom dengan elektron elektronnya. Sistem yang sedemikian kecil akan didominasi oleh efek permukaan, yaitu interaksi antara atom dan dinding simulator. Untuk simulasi di mana efek permukaan ini tidak menjadi perhatian utama maka dapat digunakan syarat batas periodik *sbp*.

Dalam menggunakan *sbp* untuk mensimulasikan sistem yang terdiri atas  $N$ , buah atom yang terkurung di dalam simulator dengan volume  $V$ , diasumsikan bahwa volume  $V$ , ini hanya merupakan bagian kecil dari padatan yang menjadi objek studi. Volume  $V$ , ini disebut sel utama; diasumsikan bahwa sel utama ini mewakili objek materi yang dibentuk oleh sel utama dan replika replikanya. Replika ini merupakan sel citra (*image cell*), yang mempunyai ukuran dan bentuk yang tepat sama dengan sel utama. Jadi sel utama itu diasumsikan secara periodik diulang ke seluruh arah sehingga terbentuk sampel objek makroskopisnya.

Ada dua konsekuensi dari syarat batas periodik ini. Pertama, sebuah atom yang meninggalkan ruang simulator melalui satu dinding akan digantikan oleh sebuah atom citranya dari dinding dihadapan dinding di mana atom itu keluar. Kedua, jarak antar atom ditentukan oleh jarak terdekat, baik antar sesama atom dalam sel utama atau dengan atom citra di sel citra. Efek ini harus diperhatikan dalam menghitung gaya dan integrasi persamaan persamaan geraknya. Setiap tahap integrasi numerik harus diikuti dengan mengecek kembali koordinat koordinat yang diperolehnya. Jika sebuah atom ternyata diketahui telah keluar dari ruang simulator maka koordinatnya harus disesuaikan kembali.

Misal koordinat  $x$  dari atom atom itu didefinisikan terletak dalam selang  $-L_x/2$ , dan  $L_x/2$  di mana  $L_x$  merupakan panjang ruang simulator dalam arah  $x$ , maka tes yang harus dilakukan adalah: jika  $R_{ix} \geq L_x/2$ , maka ganti  $R_{ix}$  dengan  $R_{ix} - L_x$ , dan jika  $R_{ix} < -L_x/2$ , maka ganti  $R_{ix}$  dengan  $R_{ix} + L_x$ . Efek syarat batas dalam menentukan jarak pasangan atom dapat ditentukan dengan tes: jika  $R_{ij} > L_x/2$  maka ganti  $R_{ij}$  dengan  $R_{ij} - L_x$ , seandainya  $R_{ix} > 0$  atau ganti dengan  $R_{ix} + L_x$ , seandainya  $R_{ix} < 0$ .

Syarat batas periodik paling mudah ditangani untuk ruang simulator yang berbentuk kubus. Bentuk ruang simulator sembarangpun sebenarnya tidak menjadi halangan bagi diberlakukannya syarat batas periodik namun tentunya efek *sbp* menjadi tidak sesederhana jika bentuknya kubus. Motivasi utama untuk menggunakan ruang simulator yang non-kubus adalah agar diperoleh rasio volume terhadap permukaan sebesar mungkin sehingga memperbesar jarak maksimum yang bisa dicapai sebelum pengaruh periodisitas kemudian mensyaratkan untuk menggunakan jarak terkecil. Alasan lain dalam menggunakan bentuk yang lebih kompleks adalah agar dapat digunakan untuk mensimulasikan struktur kristal yang mempunyai sumbu sumbu non-orthogonal.

## DAFTAR TETANGGA

Bagian yang paling menyita waktu dalam sebuah simulasi dinamika molekul adalah menghitung gaya gaya yang bekerja pada sebuah atom. Sebagai contoh jika di dalam sistem terdapat  $N$ , buah atom maka gaya yang bekerja pada atom atom pada dasarnya akan melibatkan sebanyak  $\frac{1}{2}N(N-1)$ , buah pasangan atom. Konsekuensinya jika seluruh pasangan atom dilibatkan dalam menghitung gaya maka jumlah perhitungan akan sebanding dengan kuadrat jumlah atom. Namun jika digunakan fungsi potong (*cut off*) sedemikian rupa sehingga gaya itu besarnya akan sama dengan nol jika jarak pasangan atom itu melebihi suatu harga maka waktu yang dibutuhkan untuk menghitung gaya menjadi berkurang.

Salah satu cara yang banyak untuk mereduksi waktu komputasi dalam simulasi dinamika molekul, khususnya dalam mengevaluasi jarak antar pasangan atom yang saling berinteraksi, adalah dengan menggunakan daftar tetangga. Untuk setiap atom  $l$ , metoda ini menawarkan sebuah daftar atom atom yang berada dalam jarak interaksi RL, yang umumnya sedikit lebih besar dari jarak potong  $R_c$ . Untuk sistem Lennard-Jones biasanya digunakan  $RL = R_c + 0,30\sigma$ . Dengan demikian daftar ini mengidentifikasi atom atom yang memberi kontribusi dalam penentuan gaya yang bekerja pada atom  $l$ , tersebut. Daftar ini diperbaharui di setiap atau setelah beberapa langkah integrasi numerik.

Sebagai ilustrasi misalnya sistem yang disimulasikan adalah sistem Lennard-Jones dengan rapat jenis  $\rho\sigma^3 = 0,8$  dan jarak potong sekitar  $R_c = 2,5\sigma$ . Untuk

sistem seperti ini setiap atom akan mempunyai tetangga sekitar 75, buah atom dalam radius sekitar  $R = 2,8\sigma$ . Tetapi di dalam daftar tetangga untuk atom  $i$ , hanya disimpan atom atom dengan indeks  $i'$ , di mana  $i' > i$ , karena untuk  $i' < i$ , atom  $i$  akan muncul dalam daftar tetangga dari atom  $i'$ . Jadi secara rata rata, daftar tetangga itu memerlukan sekitar  $75/2 \rightarrow 40$ , lokasi penyimpanan per atom. Dengan demikian untuk simulasi sistem 256, atom dapat digunakan sebuah  $i$ (array), sebut saja misalnya DFTR, dengan sekitar 11000, elemen. Kemudian dengan menggunakan sebuah *array* lainnya, sebut saja misalnya ISI, untuk menentukan lokasi di dalam DFTR tetangga tetangga dari suatu atom. Dengan menggunakan dua buah *array* satu dimensi, bukan sebuah *array* dua dimensi, dapat dihindari biaya komputasi yang harus dibayar karena menggunakan variabel dengan dua indeks. Pembahasan yang lebih rinci dapat dilihat misalnya di [16].

### ALGORITMA INTEGRASI WAKTU

Algoritma ini diperlukan untuk mengintegrasikan secara numerik persamaan gerak atom atom yang saling berinteraksi. Algoritma ini didasarkan pada metoda beda hingga (*finite difference*), dimana waktu didiskritisasi pada sebuah grid terhingga, dengan jangkah waktu (*time step*)  $\Delta t$ , merupakan jarak antara dua titik berturut-turut pada grid tersebut. Jika diketahui posisi dan turunan waktunya pada waktu  $t$ , maka algoritma ini akan memberikan besaran yang sama pada waktu berikutnya, yaitu  $t+\Delta t$ . Selanjutnya dengan mengulang (iterasi) prosedur itu maka akan diperoleh evolusi waktu dari sistem yang sedang disimulasikan.

Sudah barang tentu solusi yang diperoleh merupakan suatu solusi pendekatan dan berarti selalu mengandung kesalahan bawaan. Kesalahan itu sekurang-kurangnya dapat diklasifikasikan sebagai *itemize* item.

- *Truncation errors*, hal ini mengingat bahwa metoda beda hingga biasanya didasarkan pada uraian deret Taylor yang dipotong sampai pada suku tertentu. Kesalahan jenis ini tidak tergantung pada faktor implementasi tetapi merupakan kesalahan intrinsik dari algoritma yang digunakan.
- *Round-off errors*, hal ini berkaitan dengan implementasi dari algoritma yang digunakan. Misalnya, sampai seberapa banyak angka yang digunakan dalam komputasi aritmatikanya.

Kedua jenis kesalahan di atas dapat diperkecil dengan memperkecil  $\Delta t$ . Untuk harga  $\Delta t$ , yang besar maka kesalahan akan didominasi oleh jenis pertama namun kesalahan ini akan mengecil dengan cepat bila  $\Delta t$  diperkecil. Kesalahan jenis kedua mengecil lebih lambat dibanding dengan kesalahan jenis pertama dengan mengecilnya  $\Delta t$ . Penggunaan komputasi *double*

*precision* akan membantu memperkecil kesalahan jenis kedua. Dalam bab di bawah ini akan disajikan secara tiga jenis metoda integrasi numerik yang banyak digunakan dalam simulasi dinamika molekul.

#### Algoritma Verlet

Algoritma inilah yang paling banyak digunakan untuk keperluan dinamika molekul. Ide dasarnya adalah menguraikan posisi atom, misal atom dengan indeks  $i$ ,  $R_i$  dalam deret Taylor sampai orde ketiga, baik secara maju (*forward*) maupun mundur (*backward*) dalam waktu. Jadi dapat dituliskan

$$R_i(t + \Delta t) = R_i(t) + \dot{R}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{R}_i(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} \dddot{R}_i(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$$R_i(t - \Delta t) = R_i(t) - \dot{R}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{R}_i(t) \Delta t^2 - \frac{1}{6} \dddot{R}_i(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

Jika kedua persamaan di atas dijumlahkan maka akan diperoleh bentuk dasar dari algoritma Verlet yaitu

$$R_i(t + \Delta t) = 2 R_i(t) - R_i(t - \Delta t) + \ddot{R}_i(t) \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (22)$$

Mengingat bahwa persamaan di atas diperoleh dari integrasi numerik persamaan gerak Newton maka  $R_i(t) = - (1/M_i) \nabla U (\{R_i(t)\})$ . Seperti terlihat dalam persamaan (22) maka kesalahan jenis pertama dari algoritma ini bila sistem ber-evolusi sebesar  $\Delta t$  adalah dalam order  $\Delta t^4$ , meskipun turunan ketiga tidak muncul secara eksplisit. Pada saat yang sama algoritma ini amat sederhana dan mudah implementasinya sehingga amat populer penggunaannya dalam simulasi dinamika molekul. Persoalan yang timbul dalam menggunakan algoritma Verlet versi ini adalah bahwa kecepatan atom tidak langsung tersedia. Meskipun kecepatan itu tidak diperlukan untuk mengetahui evolusi trayektori namun pengetahuan mengenai kecepatan ini kadang kadang diperlukan, misalnya untuk menghitung energi kinetik yang amat diperlukan untuk menguji aspek konservasi energi total sistem. Kecepatan itu dapat saja dihitung dengan menggunakan persamaan

$$\dot{R}_i(t) = \frac{R_i(t + \Delta t) - R_i(t - \Delta t)}{2 \Delta t}$$

Namun kesalahan dalam persamaan untuk kecepatan ini adalah dalam order  $\Delta t^2$ , bukan lagi dalam order  $\Delta t^4$ , sebagaimana halnya persamaan (22). Untuk mengatasi persoalan ini telah dikembangkan beberapa variasi dari algoritma Verlet ini yang salah satu di antaranya adalah

$$R_i(t + \Delta t) = R_i(t) + \dot{R}_i(t) \Delta t + (1/2) \ddot{R}_i(t) \Delta t^2$$

$$\dot{R}_i(t + \Delta t/2) = \dot{R}_i(t) + (1/2) \ddot{R}_i(t) \Delta t$$

$$\ddot{R}_i(t + \Delta t) = -(1/M_i) \nabla U(R_i(t + \Delta t))$$

$$\dot{R}_i(t + \Delta t) = \dot{R}_i(t + \Delta t/2) + (1/2) \ddot{R}_i(t + \Delta t) \Delta t$$

#### Predictor-Corrector

Algoritma ini pertama kali digunakan untuk keperluan simulasi dinamika molekul oleh Rahman[17].

Sedangkan versi yang kemudian sering digunakan biasanya diambil dari metoda yang koleksi oleh Gear [18]. Sesuai dengan namanya metoda ini secara garis besar terdiri atas dua tahap yaitu prediksi dan kemudian disusul dengan koreksi terhadap prediksi itu.

Prediksi posisi atom  $R_i$ , pada waktu  $t+\Delta t$  dilakukan dengan menggunakan deret Taylor sampai orde ke lima yang di dasarkan atas pengetahuan mengenai posisi dan turunan turunannya pada waktu  $t$ . Dengan demikian turunan turunan  $R'_i, R''_i, R^{(iii)}_i$  dan  $R^{(iv)}_i$  diperlukan di setiap tahap dan nilainya pada waktu  $t+\Delta t$ , dicari dengan menggunakan deret Taylor sebagai berikut

$$\begin{aligned} R_i(t + \Delta t) &= R_i(t) + \dot{R}_i(t) \Delta t + \ddot{R}_i(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + R_i^{(iii)}(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} \\ &\quad + R_i^{(iv)}(t) \frac{(\Delta t)^4}{4!} + R_i^{(v)}(t) \frac{(\Delta t)^5}{5!} \\ \dot{R}_i(t + \Delta t) &= \dot{R}_i(t) + \ddot{R}_i(t) \Delta t + R_i^{(iii)}(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} \\ &\quad + R_i^{(iv)}(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} + \frac{(\Delta t)^4}{4!} \\ \ddot{R}_i(t + \Delta t) &= \ddot{R}_i(t) + R_i^{(iii)}(t) \Delta t + R_i^{(iv)}(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} - R_i^{(v)}(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} \\ R_i^{(iii)}(t + \Delta t) &= R_i^{(iii)}(t) + R_i^{(iv)}(t) \Delta t + R_i^{(v)}(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} \\ R_i^{(iv)}(t + \Delta t) &= R_i^{(iv)}(t) + R_i^{(v)}(t) \Delta t \\ R_i^{(v)}(t + \Delta t) &= R_i^{(v)}(t) \end{aligned}$$

Gaya yang bekerja pada setiap atom pada waktu  $t$ , diperoleh dengan menggunakan prediksi koordinat koordinat atom tersebut.

Koreksi terhadap prediksi koordinat dan turunan turunannya dilakukan dengan menggunakan adanya perbedaan antara percepatan hasil prediksi dan yang diperoleh dari perhitungan gaya. Jika didefinisikan bahwa

$$\beta \equiv \frac{1}{2} \Delta \ddot{R}_i (\Delta t)^2 = \ddot{R}_i(t + \Delta t) - \ddot{R}_i^P(t + \Delta t) \quad (23)$$

di mana  $\ddot{R}_i^P(t + \Delta t)$ , diperoleh melalui prediksi maka dengan menggunakan algoritma Gear koreksi dilakukan sebagai berikut

$$\begin{aligned} R_i &= R_i^P + \beta \alpha_0 \\ \dot{R}_i \Delta t &= \dot{R}_i^P \Delta t + \beta \alpha_1 \\ \frac{1}{2!} \ddot{R}_i (\Delta t)^2 &= \frac{1}{2!} \ddot{R}_i^P (\Delta t)^2 + \beta \alpha_2 \\ \frac{1}{3!} R_i^{(iii)} (\Delta t)^3 &= \frac{1}{3!} R_i^{(iii)P} (\Delta t)^3 + \beta \alpha_3 \\ \frac{1}{4!} R_i^{(iv)} (\Delta t)^4 &= \frac{1}{4!} R_i^{(iv)P} (\Delta t)^4 + \beta \alpha_4 \\ \frac{1}{5!} R_i^{(v)} (\Delta t)^5 &= \frac{1}{5!} R_i^{(v)P} (\Delta t)^5 + \beta \alpha_5 \end{aligned}$$

Adapun harga parameter parameter  $\alpha_i$ , dalam algoritma Gear di atas dapat dilihat dalam tabel di bawah ini. Parameter ini memelihara stabilitas numerik dari algoritma ini. Harga parameter  $\alpha_i$ , tergantung pada orde dari persamaan diferensial yang akan dipecahkan dan

pada orde dari deret Taylor yang digunakan dalam proses prediksi. Gear mendapatkan harga harga parameter ini dengan menggunakan setiap algoritmanya pada persamaan persamaan diferensial linier dan analisis matrik stabilitasnya.

Tabel 1. Harga parameter  $\alpha_i$  dalam algoritma Gear untuk persamaan diferensial orde dua dengan menggunakan prediktor orde  $q$ .

$\alpha_i$	$q = 3$	$q = 4$	$q = 5$
$\alpha_0$	1/6	19/120	3/6
$\alpha_1$	5/6	3/4	251/360
$\alpha_2$	1	1	1
$\alpha_3$	1/3	1/2	11/18
$\alpha_4$	-	1/12	1/6
$\alpha_5$	-	-	1/60

### PENGENDALIAN TEMPERATUR

Terdapat cukup banyak mekanisme termostatik yang tersedia dalam literatur. Banyak peneliti melakukan pengendalian temperatur dengan cara menyesuaikan harga kecepatan secara teratur dan terus menerus selama simulasi berlangsung. Formulasi metoda dinamika molekul pada temperatur konstan yang paling lengkap pertama kali diperkenalkan oleh Nose. Ia menunjukkan bahwa metoda metoda terdahulu dapat diturunkan dari metoda yang diperkenalkannya. Karena alasan inilah maka hanya metoda ini yang akan disampaikan dalam makalah ini. Meskipun demikian di sini akan disampaikan metoda Nose [19] yang telah disederhanakan oleh Hoover [20] sehingga komputasinya menjadi lebih murah.

Berdasarkan algoritma Nose-Hoover maka persamaan gerak perlu dimodifikasi menjadi

$$\ddot{R}_i = -\frac{1}{M_i} \frac{\partial U(\{R_i\})}{\partial R_i} - \zeta M_i \quad (24)$$

Suku tambahan zeta, dot(BR) ell, bertindak sebagaimana halnya gaya gesek. Koefisien zeta, adalah variabel dinamis baru dengan evolusinya diatur oleh persamaan sebagai berikut:

$$Q \dot{\zeta} = \sum_i M_i (\dot{R}_i)^2 - g k_B T \quad (25)$$

di mana  $Q$ , adalah masa dinamis dari termostat,  $k_B$ , adalah konstanta Boltzmann, dan  $T$ , adalah temperatur atom yang diinginkan, serta  $g=3N$ , dengan  $N$ , adalah jumlah atom yang ada di dalam simulator. Penggerak perubahan dari koefisien  $\zeta$  adalah adanya ketidakseimbangan antara energi kinetik dan harga rata rata  $gk_B T$ . Umpan balik negatif akan menjamin energi kinetik berosilasi di sekitar harga konstan yang diberikan

oleh  $gk_B T$ . Jika harga energi kinetik ini lebih besar dari  $gk_B T$ , turunan terhadap waktu dari  $\zeta$ , berharga positif, atau  $\dot{\zeta} > 0$ , dan  $\zeta$  bertambah besar harganya sehingga menjadi positif. Di daerah  $\zeta$  positif sistem akan mengalami pendinginan. Jika harga energi kinetik lebih rendah dari  $gk_B T$  mekanisma umpan balik negatif bekerja sebaliknya; dalam hal ini  $\zeta$  akan mengecil sampai menjadi negatif, dan di daerah  $\zeta$  negatif sistem akan mengalami pemanasan. Dengan cara seperti inilah energi kinetik akan beresilasi di sekitar harga rata-rata  $gk_B T$ . Jadi energi kinetik rata-rata akan mempunyai harga yang sama dengan hasil teori ekuipartisi  $gk_B T$ .

Jika didefinisikan suatu variabel  $s$  sedemikian rupa sehingga

$$\zeta \equiv \frac{\dot{s}}{s}$$

sehingga dapat dituliskan persamaan dinamis untuk  $s$  sebagai berikut

$$Q\dot{s} = s \sum_l M_l \dot{R}_l^2 - s g k_B T + \frac{Q}{S} s^2$$

maka Hamilton sistem dengan tambahan derajat kebebasan itu menjadi

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_l M_l (s \dot{R}_l)^2 + U(\{R_l\}) + \frac{1}{2} Q s^2 + g k_B T \ln s \quad (26)$$

Walaupun Hamilton ini lestari namun tidak mempunyai arti fisis. Mengingat sifat kelestariannya Hamilton ini dapat digunakan untuk mengecek keabsahan dari proses simulasi untuk ensambel (NVT) ini.

Algoritma untuk menyelesaikan persamaan (24) secara numerik dapat diturunkan sebagaimana halnya algoritma Verlet. Jika didefinisikan  $\beta \equiv (1/2)\zeta(t)\Delta t$ , maka dapat diperoleh evolusi posisi atom sebagai berikut

$$R_l(t + \Delta t) = \frac{1}{1 + \beta} [2R_l(t) - (1 - \beta) R_l(t - \Delta t) + \dot{R}_l(t) \Delta t^2] + O(\Delta t^3) \quad (27)$$

Sedangkan evolusi untuk variabel dinamis  $\zeta$  dapat dicari dengan menggunakan persamaan berikut

$$\zeta(t + \Delta t) = \zeta(t - \Delta t) + \frac{2\Delta t}{Q} [\sum_l M_l \dot{R}_l^2(t) - g k_B T] + O(\Delta t^3) \quad (28)$$

## PENGENDALIAN TEKANAN DAN TEMPERATUR

Walaupun cukup banyak metoda pengendalian tekanan namun gabungan pengendalian tekanan dan temperatur cukup menarik untuk disoroti di sini. Metoda ini pada dasarnya diturunkan dari ensambel isothermal - isobarik (NPT). Dalam makalah ini secara ringkas akan disampaikan algoritma (NPT) yang secara lebih rinci dapat dilihat misalnya di [21]. Diasumsikan bahwa volume sistem dapat divariasikan untuk menjaga agar

tekanan dapat dikendalikan. Sebagaimana dalam pengendalian temperatur di sini pun digunakan sebuah massa semua  $M_v$ , yang merepresentasikan massa piston yang bergerak sehingga memungkinkan volume bervariasi besarnya. Namun untuk mengurangi kompleksitas jika harus menganalisis dinamika piston maka diasumsikan bahwa perubahan volume bersifat uniform. Kedalam sistem ditambahkan dua buah derajat kebebasan sehingga persamaan persamaan gerak yang terlibat adalah

$$\ddot{R}_l = -\frac{1}{M_l V^{1/3}} \nabla U(\{R_l\}) - \left(\frac{\dot{s}}{s} + \frac{2\dot{V}}{3V}\right) \dot{R}_l \quad (29)$$

$$\dot{s} = \frac{\dot{s}^2}{s} + \frac{G_1 s}{M_s} \quad (30)$$

$$\dot{V} = \frac{\dot{V}^2}{s} + \frac{G_2 s^2}{3M_v V} \quad (31)$$

di mana

$$G_1 = M_l V^{2/3} \sum_l \dot{R}_l^2 - g k_B T$$

$$G_2 = m V^{2/3} \sum_l \dot{R}_l^2 + V^{1/3} \sum_{l < l'} R_{ll'} \cdot F_{ll'} - 3PV$$

di mana  $R_{ll'} = R_l - R_{l'}$  dan  $F_{ll'}$  adalah gaya yang bekerja pada atom  $l$  akibat interaksinya dengan atom  $l'$ . Sedangkan untuk harga tekanan  $P$ , dan temperatur  $T$ , merupakan harga yang diinginkan dan oleh karena itu merupakan harga awal yang diberikan. Adanya tambahan dua derajat kebebasan maka perataan dinamika sistem fisis ini akan menghasilkan perataan yang berada dalam ensambel (NPT). Hamilton dari sistem dengan tambahan dua derajat kebebasan menjadi

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} M_l V^{2/3} \sum_l \dot{R}_l^2 + U(\{R_l\}) + \frac{1}{2} M_s (s/\dot{s})^2 + \frac{1}{2} M_v (V/\dot{V})^2 + g k_B T \ln s + PV \quad (32)$$

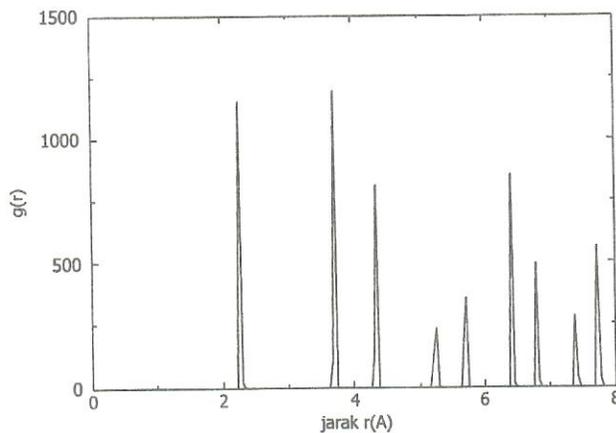
Walaupun Hamilton ini lestari namun tidak mempunyai arti fisis. Mengingat sifat kelestariannya Hamilton ini dapat digunakan untuk mengecek keabsahan dari proses simulasi untuk ensambel (NPT) ini.

## SIMULASI SISTEM SILIKON

Sebagai contoh dari metodologi simulasi dinamika molekul di sini disajikan simulasi sistem 64-atom silikon dengan struktur intan yang ditempatkan dalam suatu simulator kubus dengan sisi  $L=10,48\text{\AA}$ . Dengan demikian kepadatannya adalah  $2,59\text{gr/cm}^3$  yaitu tepat sama dengan kepadatan silikon cair pada temperatur leburnya. Selanjutnya diberlakukan syarat batas periodik sehingga di setiap saat sebuah atom dalam kubus akan memiliki 26 citra. Kepadatan sistem akan

konstan karena diberlakukannya syarat batas periodik ini. Selang waktu integrasi yang digunakan di sini adalah  $1,0 \times 10^{-15}$  detik.

Energi potensial sistem yang kami gunakan adalah ikatan kuat terparameterisasi sebagaimana diberikan oleh persamaan (3). Untuk mendapatkan energi minimum sekaligus menurunkan persamaan gerak kami menggunakan formalisme Carr-Parrinello. Dengan demikian pada dasarnya digunakan persamaan persamaan (20) dan (21) hanya energi total kami turunkan dari ikatan kuat terparameterisasi. Juga kami sajikan di sini penggunaan mekanisme termostatika Nöse-Hoover baik pada temperatur rendah maupun pada temperatur tinggi, yaitu temperatur lebur silikon.



Gambar 1. Korelasi pasangan korelasi (*pair correlation*) untuk sistem 64 atom silikon yang dimampatkan (*compressed*). Posisi puncak-puncak pertama dan kedua berturut-turut menunjukkan jarak tetangga terdekat pertama dan kedua

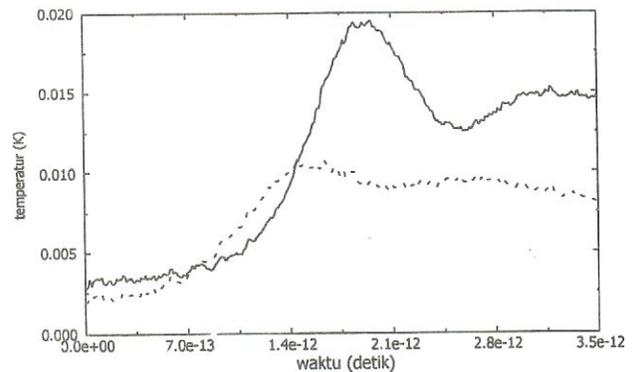
Konfigurasi atom atom pada fasa cair sangatlah berbeda dengan konfigurasi atom atom padatan. Oleh karena itu perlu digunakan suatu kuantitas yang mampu memberikan deskripsi kuantitatif mengenai distribusi jarak antar atom. Besaran ini dapat digunakan sebagai ukuran konfigurasi atom atom dalam fasa cair. Untuk tujuan ini di sini digunakan fungsi distribusi pasangan  $g(r)$ , sebagaimana halnya  $\rho(r)$  yang didefinisikan sebagai

$$g(r) = \frac{V}{N} \left[ \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right]$$

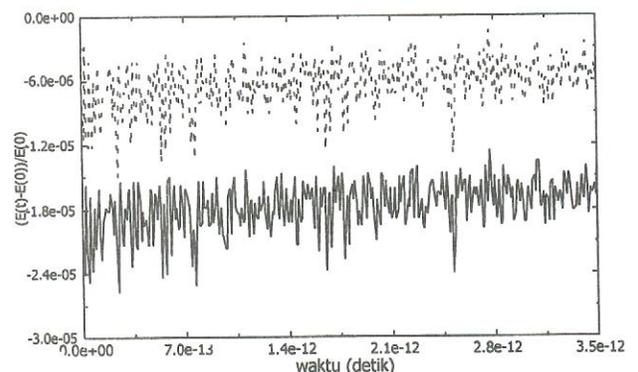
dimana  $n(r)$ , adalah jumlah atom yang berada pada jarak antara  $r$  dan  $r+\Delta r$  dari suatu atom yang dimaksud,  $N$ , adalah jumlah atom di dalam volume  $V$ . Persamaan di atas pada dasarnya juga menyatakan bahwa  $n(r)$  sama dengan jumlah atom yang berada di dalam elemen bola konsentris dengan jari jari  $r$ , dan  $r+\Delta r$  dengan atom yang dimaksud sebagai titik pusatnya. Dalam prakteknya perhitungan numerik dilakukan dengan cara perataan dari semua atom di dalam kubus simulator sebagai titik pusatnya.

Gambar 1. menunjukkan fungsi pasangan korelasi untuk sistem 64 atom silikon yang

dimampatkan. Mengembangnya kaki kaki fungsi delta disebabkan oleh karena adanya pergeseran acak posisi atom dari posisi keseimbangannya. Posisi posisi puncak pertama dan kedua menunjukkan jarak tetangga tetangga terdekat pertama dan kedua, yaitu  $2,27\text{\AA}$  dan  $3,72\text{\AA}$ . Sebagai pembandingan kami sampaikan disini bahwa jarak tetangga terdekat pertama dan kedua dari kristal silikon dengan struktur intan (normal dan tidak dimampatkan) adalah  $2,35\text{\AA}$  dan  $3,84\text{\AA}$ . Dalam studi ini kami memilih untuk menggunakan fungsi pasangan korelasi  $g(r)$ , dibanding dengan faktor struktur statis  $S(k)$ , mengingat terbatasnya ukuran sel yang kami gunakan. Tabel 2 menunjukkan sejumlah parameter penting hasil studi mengenai silikon pada fasa cair dari para peneliti terdahulu.



Gambar 2. Epolusi temperatur elektron semu. Garis tebal merupakan evolusi jika sistem mengalami *quenching* satu kali dengan melakukan diagonalisasi matrik Hamilton. Garis terputus merupakan evolusi temperatur jika sistem mengalami *quenching* dua kali dengan menggunakan metoda *steepest descent* diawal simulasi

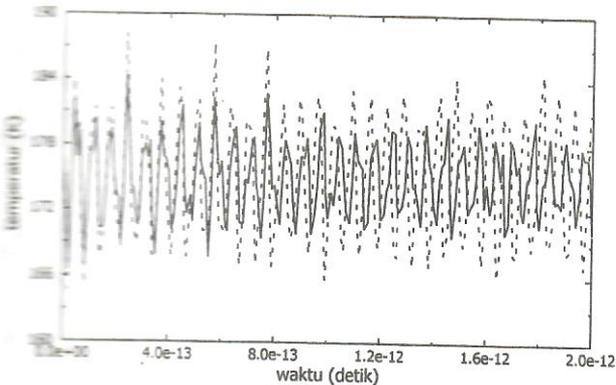


Gambar 3. Evolusi ketelitian; garis tebal merupakan evolusi ketelitian jika sistem mengalami *quenching* satu kali di awal simulasi dengan melakukan diagonalisasi matrik Hamilton, sedangkan garis terputus adalah evolusi jika sistem mengalami *quenching* sebanyak dua kali dengan menggunakan metoda *steepest descent* di awal simulasi

Evolusi temperatur elektron elektron semu. Garis tebal merupakan evolusi jika sistem mengalami *quenching* satu kali dengan melakukan diagonalisasi matrik Hamilton. Garis terputus merupakan evolusi temperatur jika sistem mengalami *quenching* sebanyak

dua kali dengan menggunakan metoda *steepest descent* di awal simulasi

Gambar 2 dan 3 menunjukkan temperatur dan ketelitian elektron elektron semu jika sistem mengalami *quenching* satu kali di awal simulasi dengan menggunakan diagonalisasi langsung matrik Hamilton. Hasil hasil proses sejenis jika dilakukan *quenching* sampai dua kali ditampilkan secara bersama sama untuk membandingkan kinerja kedua metoda tersebut. Di sini kami tidak menyajikan evolusi potensial dan temperatur ion ion untuk kedua kasus itu karena harga harganya nyaris sama.



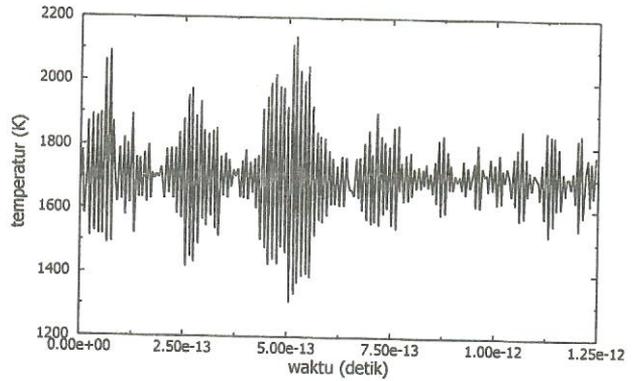
Gambar 4. Temperatur atom sebagai fungsi waktu. Garis tebal berasal dari Lagrangean semu sedangkan garis terputus-putus dari Lagrangean fisis. Dalam kedua kasus pengamatan ini temperatur sistem dikendalikan dengan menggunakan mekanisme Nose-Hoover

Temperatur atom atom adalah sekitar 175°K yang berarti jauh di atas temperatur elektron semu tersebut. Dengan demikian dapat disimpulkan di sini bahwa pada dasarnya proses *quenching* satu kali dengan diagonalisasi matrik Hamilton adalah sama baiknya dengan melakukan proses *quenching* dua kali dengan metoda minimisasi *steepest descent*. Oleh karena itu dalam penelitian yang kami sajikan di sini telah digunakan metoda diagonalisasi matrik Hamilton di awal simulasi sistem.

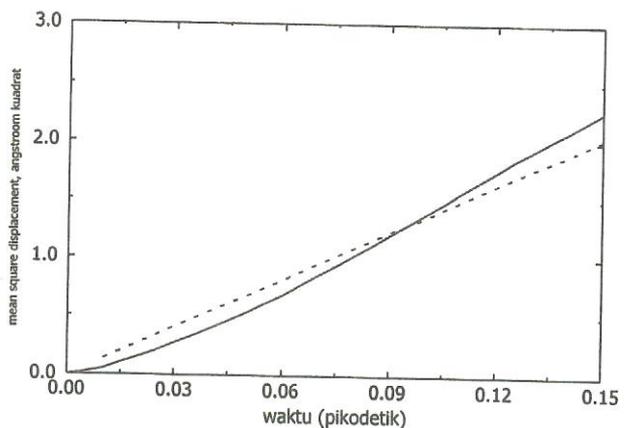
Dalam simulasi pada temperatur konstan 175°K, tersebut kami menggunakan parameter  $Q=205$ , dengan satuan  $\text{energi} \times \text{waktu}^2$ , dan titik potong  $R_c=2,80\text{\AA}$ . Gambar 4 menunjukkan temperatur sistem sebagai fungsi waktu untuk suatu simulasi selama 2 pikodetik. Dalam gambar tersebut ditunjukkan keadaan temperatur sistem untuk kedua metoda simulasi, yaitu baik untuk Lagrangean semu maupun Lagrangean fisis (minimisasi energi sistem dilakukan di setiap langkah integrasi. Sedangkan di gambar 5 kami tunjukkan potensial atom atom sebagai fungsi waktu. Dari kedua gambar ini dapat kita lihat bahwa meskipun temperatur sistem Lagrangean semu lebih dekat ke temperatur yang diinginkan dibandingkan Lagrangean fisis namun potensial keduanya nyaris sama.

Gambar 5 menunjukkan sistem pada temperatur leburnya. Untuk simulasi ini kami menggunakan

parameter  $Q=2850$ , dan didapatkan temperatur sistem berosilasi di sekitar temperatur yang diinginkan dengan amplitudo yang wajar. Potensial sistem dimana temperatur dikendalikan menggunakan mekanisme termostat melalui penyesuaian kembali kecepatan ditumpangtindihkan sebagai perbandingan.



Gambar 5. Temperatur sistem versus waktu dengan termostat diatur pada  $T=1700^\circ\text{K}$  dan  $Q=2400$ . Posisi awal atom atom diambil dari keadaan cair yang amat panas



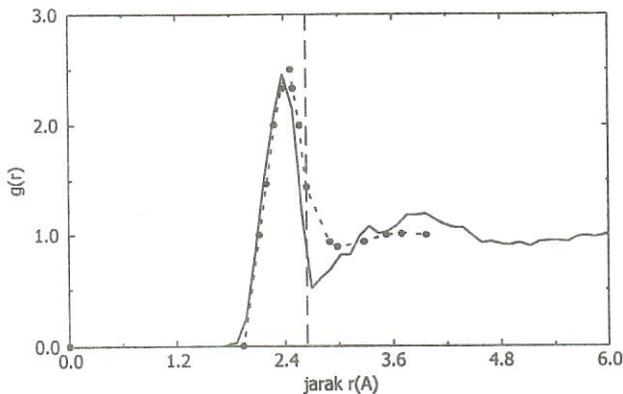
Gambar 6. Mean square displacement versus waktu pada temperatur lebur silikon selama 0,15 pikodetik. Garis terputus-putus berasal dari penelitian terdahulu oleh Stich *et al* [22] menggunakan LDA

Gambar 6 menunjukkan mean square displacement ( $msd$  yang dihitung dengan menggunakan posisi atom  $\mathbf{R}(t)$  dalam selang waktu  $t$ , sebagai berikut

$$\langle R^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{\ell=1}^N |\mathbf{R}_{\ell}(t+\tau) - \mathbf{R}_{\ell}(t)|^2 \right\rangle_{\tau}$$

di mana  $\tau$  menyatakan himpunan keadaan awal dan tanda kurung miring menyatakan perataan. Selanjutnya koefisien difusi  $D$ , dihitung dengan menggunakan bagian linier dari  $msd$  ini. Simulasi pada gambar 6 berlangsung selama 0,15, pikodetik. Sedangkan gambar 7 menunjukkan korelasi pasangan  $g(r)$ , terhadap jarak  $r$ . Ketelitian dari simulasi ini ditunjukkan oleh gambar 8.

Harga  $Q$ , yang terlalu kecil akan menyebabkan tiadanya interaksi antara massa sumber panas dan massa atom, masing masing mencapai keadaan seimbangya sendiri sendiri. Untuk harga  $Q=2400$ , kami mencapai ketelitian dalam orde  $10^{-3}$ .



Gambar 7. Korelasi pasangan  $g(r)$ , versus jarak  $r$ , pada temperatur lebur sistem. Simulasi berlangsung dalam waktu 0,15 pikodetik. Bulatan hitam berasal dari difraksi sinar X [22] sedangkan garis vertikal terputus-putus merupakan lokasi titik potong

## KESIMPULAN

Dalam makalah ini telah dikemukakan secara cukup rinci mengenai metoda simulasi dinamika molekul. Kerincian dari makalah ini dimaksudkan agar dapat digunakan sebagai sumber bagi para pemula dalam menggunakan metoda ini untuk keperluannya masing masing. Sebagai contoh aplikasi sederhana telah disajikan hasil simulasi sistem silikon dengan menggunakan energi ikatan kuat dan formalisma Carr-Parrinello. Sengaja dipilih sistem ini karena telah banyak hasil mengenai sistem ini dari peneliti terdahulu yang menggunakan berbagai metoda lainnya. Dengan demikian sistem silikon ini dapat digunakan untuk menguji keabsahan simulasi yang telah kami lakukan itu. Walaupun simulasi yang kami lakukan bersifat sangat dini dan sederhana namun hasilnya ternyata tidak banyak berbeda dengan hasil para peneliti terdahulu.

## PENGHARGAAN

Kami ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada Menteri Riset dan Teknologi Republik Indonesia yang telah memberikan dukungan keuangan bagi penelitian ini melalui RUT V 1997-1999. Tanpa

dukungan tersebut penelitian dan hasilnya tidak dapat kami sajikan dan laporkan di sini.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. B.J. ALDER AND T.E. WAINWRIGHT, J. Chem. Phys. 27, 1208 (1957)
- [2]. T.E. KARAKASIDIS AND M. MEYER, *Modeling Simul. in Mat. Sci. and Eng.* (8), 117 (2000)
- [3]. O.M. CABARCOS AND J.M. LISY, *Intl. Journal of Mass Spectroscopy* (185 186 187), 883 (1999)
- [4]. S. PALUCHA AND Z. GBURSKI, *J. Mol. Structure* (480-481), 343 (1999)
- [5]. YOUNG-KYUN KWON, D. TOMANEK, AND S. IJIMA, *Phys. Rev. Lett.* (82), 1470 (1999)
- [6]. M. J. MEHL AND D. A. PAPAICON STANTOPOULOS, *Phys. Rev. B* (54), 4519 (1996)
- [7]. L. VERLET, *Phys. Rev.* (159), 98 (1967)
- [8]. TOMANEK AND SCHL"UTER, *Phys. Rev. Lett.* (56), 1055 (1986)
- [9]. D.J. CHADI, *Phys. Rev. B* (29), 785 (1984) 9
- [10]. K. RAGHAVACHARI, *J. Chem. Phys.* (83), 3520 (1985)
- [11]. F.S. KHAN AND J.Q. BROUGHTON, *Phys. Rev.* (39), 3688 (1989)
- [12]. W. KOHN AND L.J. SHAM, *Phys. Rev.* (140), A1133 (1965)
- [13]. J.M. THIJSEN, *Computational Physics*, Cambridge University Press, Cambridge 1999
- [14]. TOM'AS A. ARIAS, *Notes on the (ab initio) theory of molecules and solids: Density functional theory*, Physics 680 class notes, Department of Physics, Cornell University, Cornell 2000
- [15]. R. CAR AND M. PARRINELLO, *Phys. Rev. Lett.* (55), 2471 (1985)
- [16]. J.M. HAILE, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley, New York, 1992 16
- [17]. RAHMAN, *Phys. Rev.* (136) (2A), 405 (1964)
- [18]. C.W. GEAR, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1971
- [19]. S. NOS'E, *Molec. Phys.* (52), 255 (1984)
- [20]. W.G. HOOVER, *Phys. Rev. A* (31), 1695 (1985)
- [21]. D.C. RAPAPORT, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge 1995
- [22]. STICH, R. CAR, M. PARRINELLO, *Phys. Rev. Lett.* 63, 2240 (1989)