

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Fenomena *quantum tunneling* tidak umum dialami oleh sebuah molekul. Fenomena ini termasuk proses probabilistik. Probabilitas proses tersebut bergantung pada massa dan tingkat energetik partikel, sebagaimana dijelaskan pada Subbab 2.1 (hlm. 6). Namun, Schreiner et al. [1] menengarai isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO pada temperatur 11 K lewat mekanisme *quantum tunneling*. Isomerisasi ini terjadi pada fase gas sehingga penghalang energi bagi atom H pindah posisi dari O ke C tinggi. Sementara ada mode vibrasi atom H tersebut yang memungkinkan *quantum tunneling* terjadi. Pekerjaan Schreiner et al. ini diulas pada Subbab 2.2 (hlm. 9).

Pengujian *quantum tunneling* pada molekul hanya dapat dilakukan secara teoretis. Alasannya adalah eksperimen hanya dapat mengamati keadaan sebelum dan sesudah fenomena terjadi. Sedangkan *quantum tunneling* terjadi pada proses intermediasi. Pengujian ini juga berlaku pada kasus peluruhan alfa sebagaimana dibahas pada hlm. 8.

Untuk kasus isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO, penelitian dari Research Center for Quantum Engineering Design (RCQED)¹ sudah melakukan tiga cara pengujian secara teoretis. Cara pertama adalah memastikan probabilitas isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO lewat *quantum tunneling* memang cukup tinggi. Cara kedua adalah mengganti atom H yang berpindah pada trans-HCOH dengan atom deuterium (D) sehingga sekarang molekul tersebut menjadi trans-HCOD. Cara kedua ini adalah oposisi dari cara pertama, bahwa trans-HCOD harus memiliki probabilitas *quantum tunneling* lebih rendah daripada trans-HCOH karena massa deuterium dua kali massa hidrogen. Cara ketiga adalah menyediakan katalis sehingga tersedia jalur isomerisasi alternatif selain *quantum tunneling*. Ketiga cara tersebut harus mempertimbangkan semua jalur isomerisasi yang mungkin terjadi (kinetika reaksi).

Ketiga cara dilakukan dengan tiga tahap. Tahap pertama adalah meran-

¹Salah satu pusat peneliti di Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, <https://fisika.fst.unair.ac.id/tprg/>.

cang jalur isomerisasi yang mungkin. Tahap kedua adalah mendapatkan fungsi penghalang energi berbasis kalkulasi *density functional theory* (DFT). Fungsi penghalang energi ditentukan oleh geometri kompleks aktif $\text{CHOH}-\text{H}_2\text{O}$, yang berada pada keadaan transisi. Tahap terakhir adalah menghitung probabilitas isomerisasi lewat *quantum tunneling* dengan pendekatan Wentzel, Kramers, Brillouin (WKB). Perhitungan probabilitas ini diulas pada hlm. 7, sedangkan teknis kalkulasi DFT diulas pada hlm. 11.

Hasil cara pertama dan kedua sama-sama sejalan dengan hasil eksperimen. Di fase gas, waktu-paruh trans-HCOH dari hasil kalkulasi adalah 2,5 jam, [2] sedangkan dari hasil eksperimen adalah 1,8 jam [1]. Meski pun berbeda 0,7 jam (42 menit), kedua studi sepakat bahwa trans-HCOH tidak stabil dalam waktu yang lama. Pada kasus trans-HCOD , hasil kalkulasi DFT adalah $3,39 \times 10^{12}$ tahun [3] dan hasil kalkulasi dari data eksperimen adalah 1200 tahun [1]. Implikasinya, kedua studi juga sepakat bahwa trans-HCOD stabil dalam waktu yang sangat lama.

Dua cara pertama ini mendukung ide bahwa isomerisasi trans-HCOH pada temperatur rendah terjadi lewat *quantum tunneling*. Pekerjaan Fadilla et al. untuk cara pertama [2] dan kedua [3] ini diulas pada Subbab 2.3 (hlm. 11).

Fadilla et al. [4] juga sudah menginisiasi pengujian cara ketiga. Pelarut air dimodelkan sebagai medium kontinum terpolarkan (*polarizable continuum model*, PCM). Jalur isomerisasi di dalam larutan air dirancang dengan cara yang sama dengan di dalam fase gas. Kalkulasi probabilitas *quantum tunneling* menggunakan prosedur yang sama dengan cara pertama dan kedua. Hasil kalkulasi probabilitas *quantum tunneling* adalah $2,22 \times 10^{-19}$, yaitu 10 kali lebih rendah daripada cara pertama. Tetapi, isomerisasi terjadi tetap secara spontan. Mereka membuktikan bahwa kehadiran pelarut air menurunkan probabilitas isomerisasi trans-HCOH ke H_2CO lewat *quantum tunneling*, tetapi belum mengusulkan mekanisme isomerisasi alternatif. Pekerjaan Fadilla et al. untuk cara ketiga ini diulas pada Subbab 2.4 (hlm. 13).

Hasil Fadilla et al. [4] membuktikan bahwa pelarut air memberi kemungkinan jalur isomerisasi alternatif trans-HCOH ke H_2CO selain lewat *quantum tunneling*. Pembuktian ini berdasarkan dua fakta kalkulasi. Pertama, isomerisasi tetap terjadi secara spontan di dalam pelarut air. Kedua, probabilitas isomerisasi terjadi lewat *quantum tunneling* menurun sampai 10 kali. Implikasi dua fakta ini adalah isomerisasi trans-HCOH ke H_2CO tidak akan memilih lewat *quantum tunneling*, tetapi lewat jalur yang memanfaatkan pelarut air.

Sehingga, pelarut air berfungsi sebagai katalis.

2011peters menunjukkan bahwa isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO lebih mudah terjadi di dalam pelarut air. Efek katalis ini maksimum jika ada dua molekul air yang terlibat dalam kompleks aktif (keadaan transisi). Tambahan molekul air selanjutnya tidak memberi efek katalis. Hasil pekerjaan **2011peters** diulas pada Subbab 2.5 (hlm. 14).

Hasil Fadilla et al. [4] dan **2011peters** ini menjadi motivasi pengerjaan tugas akhir ini. Kedua pekerjaan sama-sama menunjukkan bahwa isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO lebih mudah terjadi di dalam pelarut air. Tetapi, keduanya belum membahas jalur reaksi dan efek dispersi yang dapat terjadi antara molekul yang terlarut dan pelarutnya. quantum state

1.2 Pertanyaan Penelitian

Ada empat pertanyaan penelitian yang diajukan berdasarkan hasil Fadilla et al. [4] dan **2011peters**. Keempat pertanyaan tersebut adalah sebagai berikut.

1. Apa jalur isomerisasi yang mungkin selain *quantum tunneling*?
2. Bagaimana mengonstruksi jalur isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO di dalam pelarut air?
3. Apakah konsentrasi trans-HCOH dalam larutan air memengaruhi penghalang energi isomerisasi?
4. Bagaimana jika pemodelan isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO melibatkan efek dispersi?

1.3 Rumusan Masalah

Berdasarkan empat pertanyaan penelitian pada Subbab 1.2, tugas akhir ini memformulasikan rumusan masalah sebagai berikut.

Bagaimana prediksi kalkulasi DFT yang melibatkan efek dispersi terhadap isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO dalam larutan air?

1.4 Tujuan

Tugas akhir ini bertujuan untuk mendapatkan korelasi tinggi penghalang energi isomerisasi trans-HCOH ke H₂CO dengan tingkat konsentrasi trans-HCOH

dalam air. Untuk mendapatkan tujuan tersebut, tugas akhir ini mendesain metode komputasi seperti yang diuraikan pada Bab 3 (hlm. 17).

Konsentrasi trans-HCOH dalam air, C , didefinisikan oleh rasio jumlah molekul trans-HCOH (zat yang larut, L) dan molekul air (zat pelarut, N). Karena L selalu sama dengan satu pada tugas akhir ini, nilai konsentrasi menjadi

$$C = \frac{1}{N} \quad (1.1)$$

dengan $N = 1, 2, 3$. Kenaikan nilai N berarti larutan trans-HCOH dalam air bertambah encer.

1.5 Batasan Masalah

Lingkup tugas akhir ini dibatasi oleh lima parameter berikut ini.

1. Larutan air dimodelkan secara diskrit sehingga waktu kalkulasi secara umum lebih lama daripada pemodelan secara kontinu oleh PCM.
2. Kalkulasi DFT menggunakan fungsional *exchange-correlation* (XC) APFD dengan *basis set* (BS) aug-cc-pVTZ. Alasan pemilihan kedua parameter ini adalah untuk memperbaiki kualitas parameter yang dipakai pada pekerjaan Fadilla et al. [2–4]. Pertama, XC APFD memperhitungkan efek dispersi dan tetap memperhatikan beban prosesor. [5] Kedua, BS aug-cc-pVTZ mengandung fungsi difusi yang berdampak pada interaksi elektron-nukleus jarak jauh pada kompleks aktif (keadaan transisi). Lebih lanjut, BS aug-cc-pVTZ disarankan untuk kalkulasi penghalang energi dan sistem yang berinteraksi lemah. [6]
3. Koreksi energi termal diberikan pada temperatur ruang, 298,15 K.
4. Parameter 1) s.d. 3) terintegrasi di dalam piranti Gaussian 16. [7]
5. Jalur isomerisasi hanya mempertimbangkan satu keadaan transisi, dengan alasan menyingkat waktu kalkulasi sebagaimana dicantumkan pada parameter 1.

1.6 Manfaat

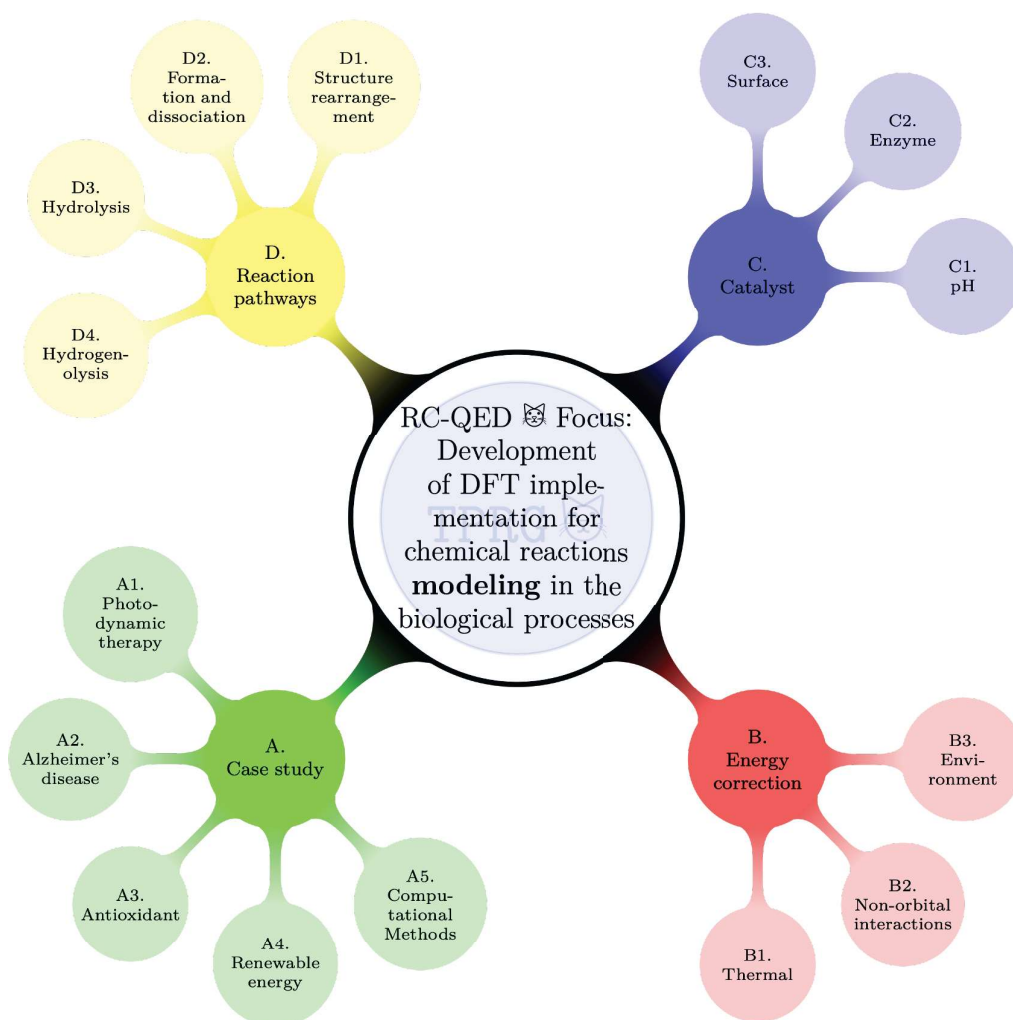
Tugas akhir ini bagian dari riset di *Research Center for Quantum Engineering Design* RC $\diamond$ QED yang dipetakan dalam Gambar 1.1. Berdasarkan pohon riset tersebut, tugas akhir ini masuk dalam kategori Koreksi Termal (B1), Koreksi Lingkungan (B3), dan Jalur Reaksi Perubahan Struktur (D1).

BAB 1. PENDAHULUAN

5

Oleh sebab itu, pengerjaan tugas akhir ini berkontribusi pada pemahaman isomerisasi secara komputasi dengan pertimbangan efek koreksi termal dan lingkungan (konsentrasi dalam larutan).

Selain itu, eksperimentalis dapat memanfaatkan hasil tugas akhir ini. Hasil tugas akhir ini memberikan prediksi efek konsentrasi pada kinetika reaksi isomerisasi. Prediksi ini dapat dimanfaatkan dalam perancangan eksperimen isomerisasi secara khusus dan reaksi kimia secara umum.



Gambar 1.1: Fokus dan peta riset *Research Center for Quantum Engineering Design*, Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga