

MENENTUKAN ENTROPI PADA PERISTIWA SOLVASI LITIU HEKSAFLUOROFOSFAT DAN ETILEN KARBONAT DI DALAM SISTEM ENSEMBEL DENGAN JUMLAH PARTIKEL, VOLUME DAN ENERGI SEBAGAI VARIABEL KONTROL

Hubertus Ngaderman^{*}, Ego Srivajawaty Sinaga

Fisika, FMIPA, Universitas Cenderawasih, Jalan Kamwolker Perumnas 3 Waena, Jayapura, 99332, Indonesia
email: ngadermanh@gmail.com

ABSTRAK

Tujuan penelitian adalah mencari variabel entropi. Akhir dari peristiwa simulasi Monte Carlo (MC) adalah tercapainya kesetimbangan termodinamika, yaitu saat entropi sistem mencapai nilai maksimum. Ketika entropi sistem maksimum maka distribusi probabilitas Boltzmann dapat diturunkan sehingga kita mendapat faktor Boltzmann. Penurunan faktor Boltzmann tersebut diambil dari variabel entropi dengan cara memaksimalkan variabel entropi tersebut. Entropi didefinisikan sebagai ukuran ketidakteraturan atau keacakan sistem. Sistem akan cenderung menuju keadaan dengan entropi maksimum. Pada saat garam LiPF_6 berinteraksi dengan pelarut EC maka terjadi peristiwa solvasi dan peristiwa ini akan menyebabkan molekul-molekul secara acak. Pada simulasi MC dengan algoritma Metropolis, keseimbangan termal dapat dihubungkan dengan keadaan stasioner rantai Markov ketika mencapai keseimbangan termal maka didapatkan hasil untuk 2 atom yaitu litium dan karbon maka pada langkah yang ke-10.000, nilai entropi dengan nilai $6,67 \cdot 10^7 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ dan energi rata-rata adalah $2 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol}$. Dengan penambahan atom oksigen maka entropi bernilai $1,1 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ dan energi rata-rata adalah $3,3 \cdot 10^{12} \text{ kJ/mol}$. Dengan demikian terlihat bahwa ada kenaikan entropi dan energi rata-rata jika atom oksigen ditambahkan. Entropi yang didefinisikan sebagai ukuran ketidakteraturan atau keacakan sistem akan semakin meningkat jika atom ditambahkan begitu pula dengan energi rata-rata.

Kata Kunci: Entropi; Distribusi Boltzmann; Simulasi MC; Rantai Markov

ABSTRACT

[Title: Determining Entropy of Lithium Hexafluorophosphate and Ethylene Carbonate Solvation Event in Ensemble System with Particle Number, Volume and Energy as Control Variables] The research aims to find the entropy variable. The end of the Monte Carlo (MC) simulation event is the achievement of thermodynamic equilibrium, which is when the entropy of the system reaches a maximum value. When the system entropy is maximum, the Boltzmann probability distribution can be derived so that we get the Boltzmann factor. The Boltzmann factor is derived from the entropy variable by maximizing the entropy variable. Entropy is defined as a measure of the disorder or randomness of the system. The system will tend towards a state with maximum entropy. In thermodynamic equilibrium, the system's entropy is at a maximum. Thus, deriving the Boltzmann factor from entropy can be done using the concept of entropy and the principle of maximum entropy. When the LiPF_6 salt interacts with the EC solvent, a solvation event occurs and this event will cause the molecules to be randomized. In the Monte Carlo (MC) simulation with the Metropolis algorithm, the thermal balance can be related to the stationary state of the Markov chain when reaching thermal equilibrium, the results obtained for 2 atoms, namely lithium, and carbon, at the 1000th step, the entropy value is $6,67 \cdot 10^7 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ and the average energy is $2 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol}$. With the addition of oxygen atoms, the entropy is $1,1 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ and the average energy is $3,3 \cdot 10^{12} \text{ kJ/mol}$. Thus it is seen that there is an increase in entropy and average energy if oxygen atoms are added. Entropy, which is defined as a measure of the disorder or randomness of the system, will increase if atoms are added as well as average energy.

Keywords: Entropy; Boltzmann distribution; MC simulation; Markov chain

PENDAHULUAN

Baterai isi ulang dengan kapasitas besar, ukuran kecil dan ringan sangat dibutuhkan untuk memenuhi kebutuhan listrik di masa depan. Untuk

mencapai tujuan ini maka penelitian dan pengembangan baterai terus dilakukan untuk meningkatkan kinerja baterai juga di dalam

meningkatkan keselamatan baterai maka dikembangkan material dan desain yang lebih aman (Zhu et al, 2022). Baterai ion litium komersial umumnya menggunakan litium heksafluorofosfat (LiPF₆) sebagai garam elektrolit dalam pelarut organik karena memiliki konduktivitas ion yang tinggi dan stabilitas termal yang baik. Pelarut organik seperti etilen karbonat (EC) digunakan karena dapat membentuk lapisan solid electrolyte interphase (SEI) yang stabil pada permukaan elektroda. Penggunaan LiPF₆ dan pelarut organik seperti EC telah menjadi standar dalam industri baterai ion litium karena kinerjanya yang baik dan stabilitasnya yang tinggi (Zhang et al, 2022).

Dengan memahami perilaku ion dan pelarut dalam elektrolit, peneliti dapat mengembangkan elektrolit yang lebih baik dan meningkatkan kinerja baterai litium-ion. Simulasi molekuler baik itu DFT, simulasi dinamika molekuler (simulasi MD) dan simulasi MC dapat membantu peneliti memahami mekanisme dasar yang mempengaruhi kinerja elektrolit baterai litium-ion dan membantu dalam pengembangan elektrolit yang lebih baik. Pengembangan elektrolit yang lebih baik meliputi pemahaman akan mekanisme degradasi elektrolit di dalam mempengaruhi kinerja baterai (Koutarou Aoyagi et al, 2019, Navaratnarajah et al, 2022, Y. Mabrouk et al, 2024, Jianxin Tian et al, 2023). Pengidentifikasi interaksi antara garam dan pelarut pada peristiwa redoks baterai litium ion dengan menggunakan simulasi molekuler dinamik klasik telah dilakukan oleh Ngaderman et al (2023). Pada penelitian tersebut peneliti membuat simulasi peristiwa solvasi garam LiPF₆ dan pelarut (CH₂O)₂CO berinteraksi (Ngaderman et al, 2023). Ngaderman et al (2024) juga melakukan simulasi reaksi antara kation litium dan anion heksafluorofosfat dengan pelarut EC menggunakan potensial Lennard Jones 12-6 (Ngaderman et al, 2024).

Karena latar belakang tersebut maka peneliti melakukan penelitian dengan judul **Menentukan Entropi pada Peristiwa Solvasi Litium Heksfluorofosfat dan Etilen Karbonat di dalam Sistem Ensembel dengan Jumlah Partikel, Volume dan Energi sebagai Variabel Kontrol**. Beberapa peneliti telah menggunakan simulasi Monte Carlo untuk mempelajari perilaku baterai litium-ion. Simulasi MC untuk memprediksi kinerja baterai litium-ion, seperti memprediksi kapasitas baterai dan siklus hidup (Jamil Hossain et al, 2020). Penelitian pertumbuhan dendrit dan pembentukan litium mati dalam telah dipelajari oleh Bharat et al (2024) dimana membahas tentang pertumbuhan dendrit

dan pembentukan litium mati (Bharat et al, 2024). Simulasi MC acap kali digunakan dan dikembangkan karena dapat menjembatani kesenjangan antara DFT dan metode skala meso dengan demikian simulasi MC dapat mempelajari proses yang lebih kompleks dan skala yang lebih besar (Simon et al, 2021).

Pembentukan lapisan SEI dan dinamika elektrodeposisi ion litium dalam baterai litium metal telah dilakukan oleh Saul et al (2024). Penelitian ini menggunakan metode simulasi MC untuk memahami proses pembentukan SEI dan elektrodeposisi ion litium (Saul Perez-Beltran et al, 2024). Superkomputer berperan penting dalam pengembangan teknologi baterai litium-ion dengan membantu mensimulasikan gerakan molekul individu dan interaksi kimia yang kompleks dimana terdapat puluhan ribu kemungkinan kombinasi material dan reaksi yang harus diuji untuk menemukan kombinasi terbaik (Guangsheng Xu et al, 2024). Simulasi komputer telah mengungkapkan bahwa karbon dioksida (CO₂) terbentuk selama reaksi kimia dalam elektrolit baterai litium-ion dengan implikasi signifikan terhadap desain dan keamanan baterai (Evan Walter et al, 2022). Implikasi pada kinerja dan keamanan Baterai yaitu CO₂ dapat mengurangi reaksi samping yang merusak elektrolit, seperti dekomposisi EC dengan membentuk lapisan pelindung Li₂CO₃ dan pengendalian gas hasil samping dimana studi kelarutan gas menunjukkan bahwa CO₂ memiliki konstanta dalam elektrolit berbasis EC/EMC yang mempengaruhi distribusinya antara fase cair dan gas (Kai Chen et al, 2020).

Tujuan penelitian adalah mencari variabel entropi dimana variabel ini begitu penting sebab dengan mengetahui entropi maka faktor Boltzmann dapat diturunkan. Tentu saja variabel tersebut harus dimaksimumkan terlebih dahulu agar mencapai keseimbangan termal. Di dalam melakukan langkah MC keseimbangan termal harus tercapai. *Term* untuk keseimbangan termal biasanya dipakai di dalam dunia termodinamika namun untuk bidang lainnya seperti matematika misalnya maka *term* tersebut menjadi term yang lain yaitu **keadaan stasioner**. Akhir di dalam proses running bukanlah keadaan stasioner atau keseimbangan termal dimana hal ini berkaitan dengan minimum lokal. Sebenarnya di dalam menjalankan coding atau capaian hasil adalah mencapai minimum global yang akan terlihat pada hasil simulasi dimana posisi akhir atom-atom, nilai entropi dan nilai energi rata-rata mempunyai nilai yang tidak berubah-ubah. Posisi akhir atom-atom harus mengumpul atau terdistribusi ke arah satu area (distribusi normal). Nilai entropi dan nilai

energi rata-rata mempunyai suatu nilai yang tidak berfluktuasi. Jika semua hal ini tercapai maka tujuan akhir kita telah tercapai yaitu keseimbangan termal di dalam skema minimum global.

Penurunan faktor Boltzmann dari entropi dapat dilakukan dengan memaksimalkan variabel tersebut. Entropi didefinisikan sebagai ukuran ketidakteraturan atau keacakan sistem. Entropi dapat dihubungkan dengan konstanta Boltzmann k dan jumlah keadaan yang tersedia bagi sistem W . Sistem akan cenderung menuju keadaan dengan entropi maksimum. Dalam keseimbangan termodinamika, entropi sistem maksimum. Dengan menggunakan prinsip maksimum entropi, kita dapat menurunkan distribusi probabilitas sistem yang memiliki energi E . Distribusi probabilitas $P(E)$ mempunyai kaitan dengan energi E , konstanta Boltzmann k dan suhu T . Distribusi probabilitas ini dapat dihitung menggunakan rumus yang bersesuaian dengan probabilitas sistem $P(E)$ yang memiliki energi E dan suhu T . Dari distribusi probabilitas di atas, kita dapat menurunkan faktor Boltzmann. Faktor ini menggambarkan probabilitas relatif sistem memiliki energi E pada suhu T . Dengan demikian, penurunan faktor Boltzmann dari entropi dapat dilakukan dengan menggunakan konsep entropi dan prinsip maksimum entropi. Faktor Boltzmann merupakan konsep fundamental dalam termodinamika dan fisika statistik, yang digunakan untuk menggambarkan distribusi energi dalam sistem termodinamika. Peneliti menggunakan parameter epsilon (ϵ) dan sigma (σ) dari Lennard Jones dan sistem pencatatan virtual pada mekanika statistik yang digunakan adalah ensemble mikrokanonik. Pada saat garam litium hexafluorophosphate ($LiPF_6$) berinteraksi dengan pelarut etilen karbonat (EC) maka terjadi peristiwa solvasi dan peristiwa ini akan menyebabkan molekul-molekul secara acak seperti yang akan terlihat pada MC simulasi. Manfaat utama dari hasil penelitian ini adalah cara yang baru di dalam mengamati fenomena alam, di dalam hal ini adalah peristiwa solvasi garam litium $LiPF_6$ dengan pelarut EC. Cara yang baru tersebut adalah simulasi MC dimana simulasi baik itu DFT, simulasi MD dan MC telah berhasil menyelesaikan banyak masalah khususnya pengamatan atom-atom dan molekul yang terbaca pada ensemble sebagai ruang virtual di dalam rangka untuk mendapatkan variabel-variabel dimana variabel-variabel tersebut dapat menjadi variabel kontrol yang bisa diuji lewat eksperimen. Fenomena terbentuknya pertumbuhan dendrit dan pembentukan litium mati dan lapisan SEI akan

menjadi lebih jelas sehingga meningkatkan efisiensi, keamanan dan umur baterai.

METODE

Metode pada penelitian ini adalah simulasi dengan menggunakan simulasi MC dengan algoritma Metropolis untuk mendapatkan variabel entropi, posisi atom dan energi rata-rata. Software yang digunakan adalah Scilab 6.1.1. Nilai epsilon ϵ dan sigma σ (parameter Lennard-Jones (LJ)) yang digunakan dalam kode tersebut adalah parameter-parameter yang umum digunakan dalam potensial Lennard-Jones untuk menggambarkan interaksi antara atom-atom. Parameter interaksi tak terikat bersama dengan muatan untuk EC diambil dari Masia et al. (2004), sedangkan parameter PF6 diambil dari Jorn et al. (2013), kecuali sigma parameter Lennard-Jones untuk fosfor yang diambil dari medan gaya universal (UFF) (Rappé et al., 1992, 1993). Dalam kasus kode tersebut, nilai-nilai ϵ dan σ (parameter Lennard-Jones (LJ)) yang digunakan dapat dilihat pada Gambar 1 (screenshot dari coding yang dibuat), nilai ϵ dan σ antara litium-litium, karbon-karbon, oksigen-oksigen, hidrogen-hidrogen, fosfor-fosfor, litium-karbon, litium-oksigen, karbon-oksigen, litium-hidrogen, karbon-hidrogen, oksigen-hidrogen, litium-fosfor, karbon-fosfor, oksigen-fosfor dan hidrogen-fosfor. Nilai-nilai ini diambil dari beberapa referensi (lihat daftar pustaka) dan nilai-nilai tersebut dapat berbeda-beda tergantung pada jenis atom dan kondisi lingkungan. Peneliti akan secara sengaja membuat pengkondisian yang bergantung pada jenis atom dan kondisi lingkungan. Nilai epsilon ϵ dan sigma σ untuk oksigen adalah 0,096 kcal/mol (0,4017 kJ/mol) dan 3,405 Å. Nilai epsilon ϵ dan sigma σ untuk hidrogen adalah 0,030 kcal/mol (0,12552 kJ/mol) dan 2,5 Å (Rappé et al, 1992). Nilai epsilon ϵ dan sigma σ (parameter Lennard-Jones (LJ)) dapat berubah-ubah tergantung pada sifat intrinsik atom, faktor eksternal dan lingkungan sistem. Nilai epsilon ϵ dan sigma σ tidak universal dan harus dipilih dengan pertimbangan kritis, serta divalidasi dengan data eksperimen atau simulasi ab initio (Sun et al, 1998, Sophie et al, 2020). Force field baru dikembangkan untuk elektrolit murni ($LiPF_6$ dalam etilena karbonat) menggunakan algoritma force-matching dari simulasi dinamika molekuler ab initio. Force field ini mencakup parameter LJ yang digunakan untuk menggambarkan interaksi antara atom-atom dalam sistem. Nilai epsilon ϵ dan sigma σ dalam parameter LJ ini dapat berubah-ubah tergantung pada sifat intrinsik atom, faktor eksternal

dan lingkungan sistem. Komposisi SEI divariasikan dalam simulasi, yang berarti bahwa lingkungan sistem juga divariasikan. Hal ini dapat mempengaruhi nilai epsilon ϵ dan sigma σ dalam parameter LJ oleh karena itu, pemilihan parameter LJ yang tepat dan validasi dengan data eksperimen atau simulasi ab initio yang telah diberikan pada Gambar 1 sangat penting untuk mendapatkan hasil yang akurat dalam simulasi MC (Jorn et al, 2013).

Nilai epsilon dan sigma dalam coding tersebut tampaknya valid dalam konteks simulasi Monte Carlo untuk sistem yang terdiri dari atom litium, karbon, oksigen, hidrogen, dan fosfor. Nilai epsilon dan sigma untuk interaksi antara atom yang berbeda (misalnya litium-karbon) dihitung menggunakan aturan kombinasi yang umum digunakan yaitu menggunakan aturan kombinasi, seperti aturan Lorentz-Berthelot.



Gambar 1. (screenshot dari coding yang dibuat), nilai ϵ dan σ antara litium-litium, karbon-karbon, oksigen-oksigen, hidrogen-hidrogen, fosfor-fosfor, litium-karbon, litium-oksigen, karbon-oksigen, litium-hidrogen, karbon-hidrogen, oksigen-hidrogen, litium-fosfor, karbon-fosfor, oksigen-fosfor dan hidrogen-fosfor.

Penurunan faktor Boltzmann dari entropi dapat dilakukan dengan menggunakan konsep entropi dan prinsip maksimum entropi. Definisi entropi adalah ukuran ketidakteraturan atau keacakan sistem. Entropi dapat dihitung menggunakan rumus persamaan 1.

$$W = W_1 \times W_2 \tag{1}$$

Prinsip maksimum entropi menyatakan bahwa sistem akan cenderung menuju keadaan dengan entropi maksimum. Dalam kesetimbangan termodinamika, entropi sistem maksimum. Dengan menggunakan prinsip maksimum entropi, kita dapat menurunkan distribusi probabilitas sistem memiliki energi E . Distribusi probabilitas ini dapat dihitung menggunakan rumus:

$$P(E) \approx \exp(-E/kT) \tag{2}$$

di mana $P(E)$ adalah probabilitas sistem memiliki energi E , konstanta Boltzmann k dan T adalah suhu. Dari distribusi probabilitas di atas, kita dapat menurunkan faktor Boltzmann $\exp(-E/kT)$. Faktor ini menggambarkan probabilitas relatif sistem memiliki energi E pada suhu T . Penurunan faktor Boltzmann dari entropi dapat dilakukan dengan menggunakan konsep prinsip maksimum entropi. Faktor Boltzmann merupakan konsep fundamental untuk menggambarkan distribusi energi dalam sistem termodinamika.

Dalam konteks simulasi Monte Carlo dan optimasi, suatu "lembah energi yang dangkal" berarti bahwa sistem berada dalam suatu konfigurasi

yang memiliki energi yang relatif rendah dibandingkan dengan konfigurasi lain di sekitarnya. Artinya, sistem berada dalam suatu keadaan yang stabil secara lokal tetapi tidak harus stabil secara global. Sistem dapat terjebak dalam lembah energi ini karena perubahan kecil pada posisi atom tidak dapat menyebabkan penurunan energi yang signifikan. Sistem dapat terjebak dalam lembah energi dangkal ini karena energi yang diperlukan untuk keluar dari lembah energi ini terlalu tinggi dan sistem tidak memiliki cukup energi untuk "melompat" keluar dari lembah energi ini. Dalam simulasi Monte Carlo, penggunaan faktor Boltzmann memungkinkan sistem untuk "melompat" keluar dari lembah energi dangkal ini dan mencari konfigurasi yang lebih stabil secara global. Dengan demikian, sistem dapat mencapai konfigurasi yang lebih optimal dan realistis, bukan hanya terjebak dalam minimum lokal yang dangkal.

Jika sistem terjebak di dalam minimum lokal, program simulasi Monte Carlo tidak berhenti secara otomatis. Simulasi Monte Carlo akan terus berjalan dan mencoba mencari konfigurasi yang lebih stabil secara global dengan menggunakan kriteria Metropolis. Kriteria ini memungkinkan sistem untuk "melompat" keluar dari minimum lokal dengan probabilitas tertentu, sehingga sistem dapat terus mencari konfigurasi yang lebih stabil. Jika sistem terjebak di dalam minimum lokal, simulasi Monte Carlo akan terus mencoba perubahan posisi

atom dan menerima atau menolak perubahan tersebut berdasarkan kriteria Metropolis. Dengan demikian, sistem dapat keluar dari minimum lokal dan mencapai konfigurasi yang lebih stabil secara global.

Dalam teori rantai Markov, distribusi probabilitas stasioner adalah suatu distribusi probabilitas yang tidak berubah seiring waktu, artinya bahwa probabilitas keadaan-keadaan dalam rantai Markov tidak berubah setelah beberapa langkah. Distribusi probabilitas stasioner dinotasikan sebagai π dan memenuhi sifat-sifat berikut:

$$\pi P = \pi \quad (3)$$

$$\sum_i \pi_i = 1 \quad (4)$$

distribusi probabilitas stasioner tidak berubah setelah satu langkah (pers (3)) dan jumlah probabilitas keadaan-keadaan dalam distribusi stasioner harus sama dengan 1 (pers(4)). Distribusi probabilitas stasioner dapat dihitung dengan menggunakan matriks transisi P , dengan menyelesaikan pers (3) atau pers (5):

Artinya, probabilitas transisi dari keadaan i ke keadaan j hanya bergantung pada keadaan saat ini ($x_n = i$) dan tidak bergantung pada keadaan sebelumnya ($x_{n-1} = k, \dots, x_0 =$). Matriks transisi ini memenuhi sifat Markov karena probabilitas transisi dari suatu keadaan ke keadaan lain hanya bergantung pada keadaan saat ini dan tidak bergantung pada keadaan sebelumnya. Dengan menggunakan matriks transisi ini, kita dapat menghitung distribusi probabilitas stasioner dari rantai Markov ini, yang dapat digunakan untuk memprediksi perilaku jangka panjang dari sistem yang dimodelkan oleh rantai Markov ini.

Kerapatan probabilitas dan keseimbangan rinci memiliki kaitan yang erat dalam konteks simulasi Monte Carlo dan teori probabilitas. Kerapatan probabilitas adalah suatu fungsi yang menggambarkan distribusi probabilitas suatu variabel acak. Dalam konteks simulasi Monte Carlo, kerapatan probabilitas digunakan untuk menggambarkan distribusi probabilitas keadaan sistem. Keseimbangan rinci, seperti yang telah dijelaskan sebelumnya adalah suatu kondisi yang mensyaratkan bahwa probabilitas transisi antara dua keadaan harus memenuhi hubungan tertentu. Kaitan antara kerapatan probabilitas dan keseimbangan rinci adalah sebagai berikut jika suatu sistem memiliki kerapatan probabilitas yang stabil maka sistem tersebut harus memenuhi kondisi keseimbangan rinci. Artinya, jika sistem berada dalam kesetimbangan maka probabilitas transisi antara dua keadaan harus memenuhi hubungan keseimbangan rinci sehingga distribusi probabilitas

$$\pi(I - P) = 0 \quad (5)$$

di mana I adalah matriks identitas. Distribusi probabilitas stasioner adalah distribusi probabilitas yang tidak berubah seiring waktu. Distribusi probabilitas stasioner adalah distribusi probabilitas yang unik untuk suatu rantai Markov yang ergodik. Dalam simulasi Monte Carlo dengan Markov chain, distribusi probabilitas stasioner digunakan sebagai target distribusi probabilitas yang ingin dihasilkan. Artinya, kita ingin menghasilkan sampel dari distribusi probabilitas stasioner π dengan menggunakan algoritma seperti algoritma Metropolis.

Matriks transisi dalam teori Markov chain memenuhi sifat Markov jika probabilitas transisi dari suatu keadaan ke keadaan lain hanya bergantung pada keadaan saat ini dan tidak bergantung pada keadaan sebelumnya. Sifat Markov dapat ditulis secara matematis sebagai:

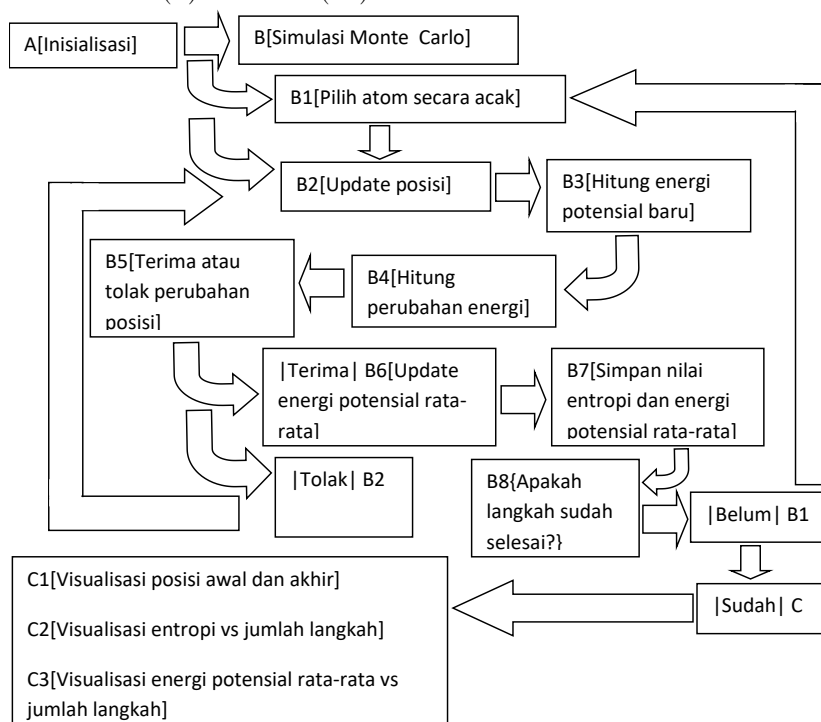
$$P(x_{n+1} = j \mid x_n = k, \dots, x_0 =) = P(x_{n+1} = j \mid x_n = i) \quad (6)$$

sistem tetap stabil. Dalam konteks algoritma Metropolis, kerapatan probabilitas yang diinginkan adalah distribusi Boltzmann, yang menggambarkan distribusi probabilitas keadaan sistem dalam kesetimbangan termal. Algoritma Metropolis menggunakan keseimbangan rinci untuk memastikan bahwa sampel yang dihasilkan akurat dan mewakili distribusi Boltzmann. Jadi, kaitan antara kerapatan probabilitas dan keseimbangan rinci adalah bahwa keseimbangan rinci merupakan suatu kondisi yang diperlukan untuk memastikan bahwa kerapatan probabilitas sistem tetap stabil dan akurat dalam simulasi Monte Carlo.

Penerimaan perubahan posisi atom dengan probabilitas $\exp(-\Delta E/kT)$ dilakukan dengan menghitung perubahan energi (ΔE) yang terkait dengan perubahan posisi atom. Kemudian, hitung faktor Boltzmann $\exp(-\Delta E/kT)$ setelah itu, bangkitkan bilangan acak antara 0 dan 1. Bandingkan bilangan acak dengan faktor Boltzmann $\exp(-\Delta E/kT)$. Jika bilangan acak kurang dari $\exp(-\Delta E/kT)$, maka perubahan posisi atom diterima. Sebaliknya, jika bilangan acak lebih besar atau sama dengan $\exp(-\Delta E/kT)$, maka perubahan posisi atom ditolak. Dengan cara ini, simulasi Monte Carlo memungkinkan sistem menerima perubahan posisi atom dengan probabilitas sesuai distribusi Boltzmann. Contohnya, jika $\Delta E = kT$, maka $\exp(-\Delta E/kT) = \exp(-1) \approx 0,368$. Jika bilangan acak yang dibangkitkan adalah 0,2, maka perubahan posisi atom diterima karena $0,2 < 0,368$. Namun, jika bilangan acak lebih besar dari 0,368, perubahan posisi atom akan ditolak.

Coding di atas menggunakan algoritma Metropolis untuk melakukan simulasi Monte Carlo pada ensembel mikrokanonik. Algoritma Metropolis adalah sebuah algoritma yang digunakan untuk menghasilkan sampel yang sesuai dengan distribusi Boltzmann, yang digunakan untuk menggambarkan sistem termodinamika dalam kesetimbangan. Dalam contoh coding di atas, algoritma Metropolis digunakan untuk melakukan langkah Monte Carlo, yang melibatkan perubahan posisi partikel secara acak dan kemudian menerima atau menolak perubahan tersebut berdasarkan probabilitas Boltzmann. Dalam ensembel mikrokanonik, suhu dianggap sebagai konstan karena energi total sistem dianggap sebagai konstan.

Berikut adalah diagram alir (flow chart) yang ditampilkan pada Gambar 3.2 untuk kode simulasi Monte Carlo yang peneliti buat khusus untuk dua atom yaitu litium dan karbon : (A) Inisialisasi:(A1)



Gambar 2. Diagram alir (flow chart) untuk kode simulasi Monte Carlo untuk dua atom yaitu litium dan karbon : (A) Inisialisasi. (B) Simulasi Monte Carlo, lakukan iterasi sebanyak langkah yang ditentukan. (C) Visualisasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil ditampilkan pada gambar-gambar di bawah ini. Untuk data ε dan σ diambil dari Gambar 1. Peristiwa solvasi dimana garam $LiPF_6$ dan pelarut etilen karbonat $(CH_2O)_2CO$ berinteraksi ditunjukkan pada Gambar 3 dan 8. Gambar 3 untuk simulasi MC dengan nilai ε dan σ antara litium-litium, karbon-karbon dan litium-karbon dimana tertera pada Gambar 1 Posisi awal atom diberikan dengan

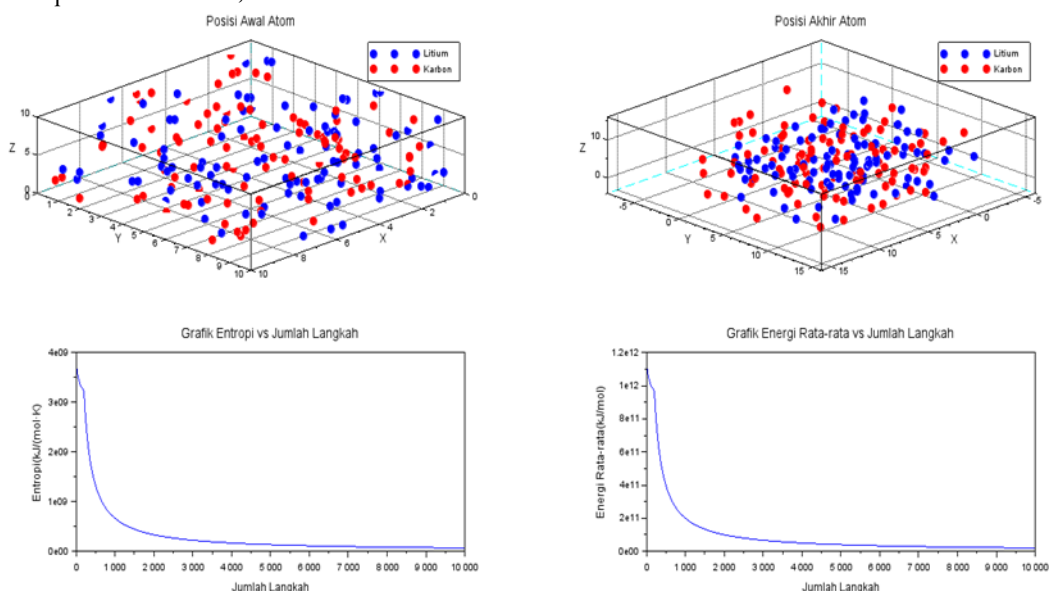
Tentukan jumlah atom litium dan karbon. (A2) Tentukan ukuran kotak (L). (A3) Tentukan suhu (T) dan konstanta gas universal (R). (A4) Tentukan parameter Lennard-Jones untuk litium-litium, karbon-karbon, dan litium-karbon. (A5) Inisialisasi posisi atom litium dan karbon secara acak. (B) Simulasi Monte Carlo, lakukan iterasi sebanyak langkah yang ditentukan. (B1) Pilih atom secara acak (litium atau karbon). (B2) Update posisi atom yang dipilih secara acak. (B3) Hitung energi potensial baru. (B4) Hitung perubahan energi. (B5) Terima atau tolak perubahan posisi berdasarkan probabilitas Boltzmann. (B6) Update energi potensial rata-rata. (B7) Simpan nilai entropi dan energi potensial rata-rata. (C) Visualisasi: (C1) Visualisasi posisi awal dan akhir atom litium dan karbon. (C2) Visualisasi entropi vs jumlah langkah. (C3) Visualisasi energi potensial rata-rata vs jumlah langkah.

perintah pada Gambar 4(a), dimana program akan memberikan posisi atom baik posisi atom litium dan karbon yang berjumlah masing-masing 100 buah secara acak. Gambar 4(b) adalah skrip untuk memasukan jumlah partikel atom litium dan karbon. Langkah simulasi MC dijalankan dan grafik entropi versus jumlah langkah ditampilkan seperti terlihat pada Gambar 3. Jumlah langkahnya adalah 10.000. Jumlah langkah yang tepat untuk simulasi MC

tergantung pada beberapa faktor, seperti tingkat akurasi, kompleksitas sistem, suhu dan parameter lainnya. Semakin banyak langkah, semakin akurat hasilnya. Sistem yang lebih kompleks memerlukan lebih banyak langkah untuk mencapai keseimbangan. Suhu yang lebih tinggi atau parameter lainnya yang lebih besar dapat memerlukan lebih banyak langkah. Untuk sistem sederhana, 10.000 hingga 100.000 langkah dapat cukup untuk mencapai keseimbangan yang baik. Untuk sistem yang lebih kompleks, 100.000 hingga 1.000.000 langkah atau lebih dapat diperlukan. Meningkatkan jumlah langkah juga akan meningkatkan waktu komputasi khusus untuk coding dengan atom litium dan karbon yang berjumlah masing-masing 100 buah, peneliti membutuhkan waktu kira-kira 20 menit di dalam proses running dan mendapatkan hasil (Gambar 3). Dalam simulasi MC, beberapa parameter seperti energi potensial rata-rata, jika energi tersebut sudah stabil maka sistem telah mencapai keseimbangan. Jika entropi sudah stabil, maka sistem telah

mencapai keseimbangan. Dengan memantau parameter-parameter ini, dapat ditentukan apakah jumlah langkah yang digunakan sudah cukup atau tidak.

Dalam rantai Markov, keadaan stasioner adalah suatu keadaan dimana distribusi probabilitas sistem tidak berubah lagi seiring waktu. Artinya, jika sistem telah mencapai keadaan stasioner maka distribusi probabilitas sistem akan tetap sama untuk semua waktu berikutnya, hal ini dapat dilihat pada Gambar 3 bagian **Grafik Entropi vs Jumlah Langkah** dan bagian **Grafik Energi Rata-rata vs Jumlah Langkah**. Pada simulasi MC dengan algoritma Metropolis, keseimbangan termal dapat dihubungkan dengan keadaan stasioner rantai Markov. Ketika rantai Markov telah mencapai keseimbangan termal maka distribusi probabilitas sistem akan sesuai dengan distribusi Boltzmann yang merupakan distribusi probabilitas untuk sistem yang berada dalam keseimbangan termal.



Gambar 3. Simulasi MC dengan nilai ϵ dan σ antara litium-litium, karbon-karbon dan litium-karbon. Posisi awal atom diberikan. Grafik entropi versus jumlah langkah ditampilkan. Jumlah langkahnya adalah 10.000. Parameter energi potensial rata-rata dan entropi sudah stabil maka sistem telah mencapai keseimbangan.

```
19 // -Inisialisasi posisi atom
20 posisi_Li = rand(N_Li, -3)*L;
21 posisi_C = rand(N_C, -3)*L;
```

Gambar 4a

```
3 N_Li = 100; // -Jumlah atom litium
4 N_C = 100; // -Jumlah atom karbon
```

Gambar 4b

Gambar 4a. Posisi awal atom diberikan dengan perintah, dimana program akan memberikan posisi atom baik posisi atom litium dan karbon yang berjumlah masing-masing 100 buah secara acak. Gambar 4b. adalah skrip untuk memasukan jumlah partikel atom litium dan karbon.

Nilai entropi dan energi rata-rata sebenarnya dihitung pada setiap langkah simulasi dan dicetak

pada setiap 10 langkah (Gambar 3 bagian **Grafik Entropi vs Jumlah Langkah** dan bagian **Grafik**

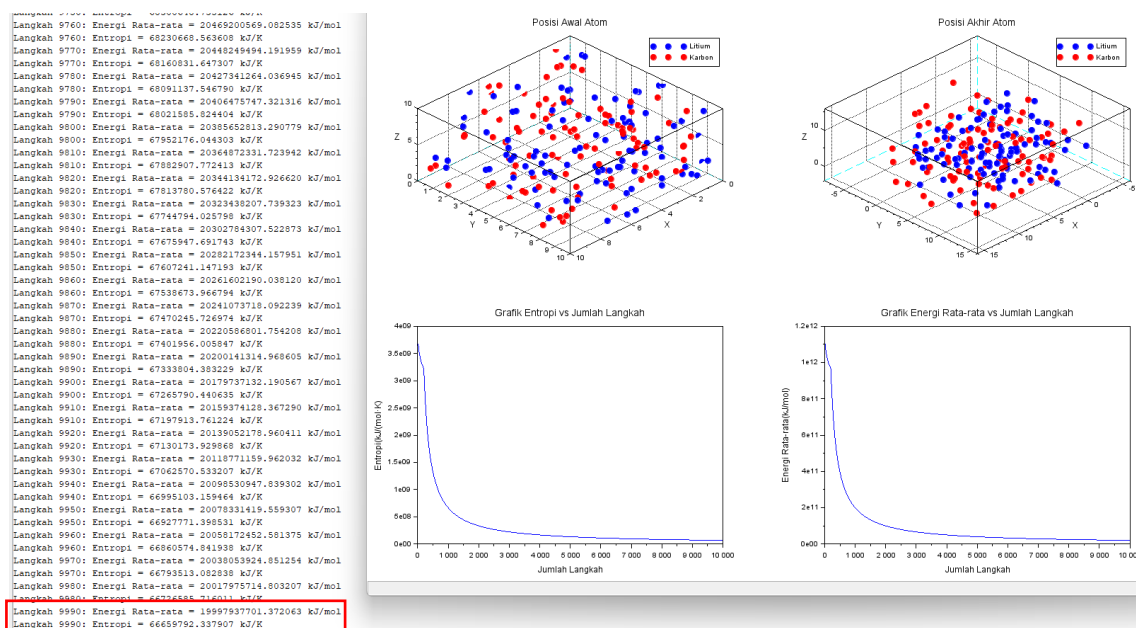
Energi Rata-rata vs Jumlah Langkah). Skrip untuk melakukan hal itu terlihat pada Gambar 5 Pada bagian skrip tersebut, entropi dan energi rata-rata sama dengan 0 hanya merupakan inisialisasi variabel entropi dan energi rata-rata dengan nilai 0.

```

//Cetak-hasil
... if modulo(i, 10) == 0 then
... printf("Langkah-%d: Energi-Rata-rata==%f-kJ/mol\n", i, energi_potensial_rata);
... printf("Langkah-%d: Entropi==%f-kJ/K\n", i, entropi);
... end
    
```

Gambar 5. Nilai entropi dan energi rata-rata sebenarnya dihitung pada setiap langkah simulasi dan dicetak pada setiap 10 langkah. Entropi dan energi rata-rata sama dengan 0 hanya merupakan inisialisasi variabel entropi dan energi rata-rata dengan nilai 0.

Ini tidak berarti bahwa entropi dan energi rata-rata sistem sama dengan 0, melainkan hanya bahwa variabel entropi dan energi rata-rata diinisialisasi dengan nilai 0 sebelum digunakan dalam perhitungan selanjutnya.



Gambar 6. Jumlah langkah ke 10.000 nilai entropinya mencapai keseimbangan pada nilai $6,67 \cdot 10^7 \text{ kJ/mol} \cdot K$ dan besar nilai energi rata-rata adalah $2 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol}$. Besar nilai energi rata-rata ini yang tercetak adalah dengan memakai penggunaan faktor Boltzmann dan kriteria Metropolis.

Pada Gambar 6, jumlah langkah ke 10.000 nilai entropinya mencapai keseimbangan pada nilai $6,67 \cdot 10^7 \text{ kJ/mol} \cdot K$ dan besar nilai energi rata-rata adalah $2 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol}$ (lihat kotak berwarna merah). Besar nilai energi rata-rata ini yang tercetak pada Gambar 3 dan 6 adalah dengan memakai penggunaan faktor Boltzmann. Penggunaan faktor ini memungkinkan sistem untuk keluar dari lembah energi dangkal dan mencari konfigurasi yang lebih stabil secara global. Jika sistem terjebak di dalam minimum lokal, program simulasi MC tidak berhenti secara otomatis. Simulasi MC akan terus berjalan dan mencoba mencari konfigurasi yang lebih stabil secara global dengan menggunakan kriteria Metropolis. Jika sistem terjebak di dalam minimum lokal, simulasi MC akan terus mencoba perubahan posisi atom dan menerima atau menolak

perubahan tersebut berdasarkan kriteria Metropolis. Skrip untuk hal ini diberikan pada Gambar 7. Bagian skrip ini merupakan implementasi dari algoritma Metropolis dalam simulasi MC. Perintah **if delta_energi <= 0** mengatakan bahwa jika perubahan energi (**delta_energi**) kurang dari atau sama dengan 0 maka perubahan posisi diterima. Ini karena perubahan energi yang negatif menunjukkan bahwa sistem menjadi lebih stabil. Perintah **rand() < exp(-beta * delta_energi)** mengatakan bahwa jika perubahan energi (**delta_energi**) lebih besar dari 0 maka perubahan posisi diterima dengan probabilitas tertentu. Probabilitas ini dihitung menggunakan distribusi Boltzmann, yaitu **exp(-beta * delta_energi)** dimana **beta** adalah invers suhu ($1 / (R * T)$) dan **rand()** adalah bilangan acak antara 0 dan 1. Jika bilangan acak ini kurang dari

probabilitas Boltzmann maka perubahan posisi diterima. Jika perubahan posisi diterima maka energi potensial awal diupdate menjadi energi

```

//Terima-atau-tolak-perubahan-posisi-berdasarkan-probabilitas-Boltzmann
if delta_energi <= 0 | rand() < exp(-beta * delta_energi)
....//Perubahan-posisi-diterima
....energi_potensial_awal = energi_potensial_baru;
else
....//Perubahan-posisi-ditolak
....if atom < 0.5 then
....posisi_Li(i_Li, :) = posisi_Li(i_Li, :) - delta_posisi;
....else
....posisi_C(i_C, :) = posisi_C(i_C, :) - delta_posisi;
....end
end

```

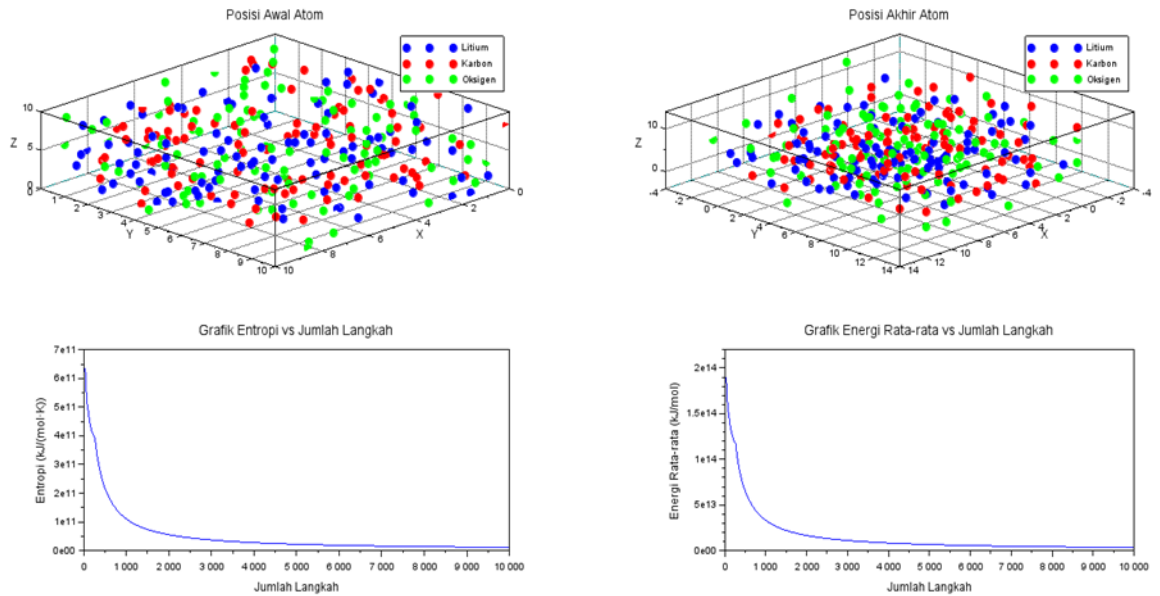
Gambar 7. Implementasi algoritma Metropolis dimana perintah **if statement** mengatakan bahwa jika perubahan energi kurang dari atau sama dengan 0 maka perubahan posisi diterima. Perintah **rand() < statement** mengatakan bahwa jika perubahan energi lebih besar dari 0 maka perubahan posisi diterima dengan probabilitas tertentu.

Gambar 8 untuk simulasi MC dengan nilai ϵ dan σ antara litium-litium, karbon-karbon, oksigen-oksigen, litium-oksigen, oksigen-karbon dan litium-karbon dimana tertera pada Gambar 1. Sama seperti pada Gambar 4a yang memberikan skrip untuk posisi awal atom hanya ada penambahan atom oksigen yang berjumlah 100 buah. Sama seperti Gambar 4b yaitu skrip untuk memasukan jumlah partikel hanya ada penambahan atom oksigen. Nilai epsilon dan sigma untuk interaksi antara atom yang berbeda (misalnya litium-karbon) dihitung menggunakan aturan kombinasi yang umum. Skrip untuk hal ini dapat dilihat pada Gambar 9. Kode tersebut menggunakan aturan kombinasi Lorentz-Berthelot untuk menghitung parameter interaksi Lennard-Jones antara atom yang berbeda. Aturan Lorentz-Berthelot adalah metode yang umum digunakan untuk menghitung parameter interaksi Lennard-Jones antara atom yang berbeda. Dalam kode tersebut, aturan Lorentz-Berthelot digunakan untuk menghitung parameter interaksi Lennard-Jones antara atom litium (Li), karbon (C), dan oksigen (O). Dengan menggunakan aturan Lorentz-Berthelot, parameter interaksi Lennard-Jones antara atom yang berbeda dapat dihitung berdasarkan parameter interaksi atom yang sama sehingga memudahkan perhitungan interaksi antara atom yang berbeda.

Langkah simulasi MC dijalankan dan grafik entropi versus jumlah langkah ditampilkan seperti terlihat pada Gambar 8. Jumlah langkahnya adalah 10.000. Seperti dijelaskan sebelumnya jumlah langkah yang tepat tergantung pada beberapa faktor, seperti tingkat akurasi, kompleksitas sistem, suhu dan parameter lainnya. Sistem ini lebih kompleks dari sistem untuk dua jenis atom (Gambar 3), oleh karena itu memerlukan lebih banyak langkah untuk mencapai keseimbangan namun peneliti masih

potensial baru. Jika perubahan posisi ditolak maka posisi atom dikembalikan ke posisi sebelumnya

menggunakan 10.000 langkah dikarenakan sistemnya masih ensemble mikrokkanonik dan suhunya masih suhu standar yaitu $300K$. Meningkatkan jumlah langkah juga akan meningkatkan waktu komputasi khusus untuk coding dengan atom litium, karbon dan oksigen yang berjumlah masing-masing 100 buah, peneliti membutuhkan waktu kira-kira 40 menit di dalam proses running dan mendapatkan hasil (Gambar 8). Dalam simulasi MC, beberapa parameter seperti energi potensial rata-rata, jika energi tersebut sudah stabil maka sistem telah mencapai keseimbangan. Jika entropi sudah stabil, maka sistem telah mencapai keseimbangan. Dengan memantau parameter-parameter ini, dapat ditentukan apakah jumlah langkah yang digunakan sudah cukup atau tidak. Pada Gambar 9, jumlah langkah ke 10.000 nilai entropinya mencapai keseimbangan pada nilai $1,1 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol} \cdot K$ dan besar nilai energi rata-rata adalah $3,3 \cdot 10^{12} \text{ kJ/mol}$ (lihat kotak berwarna merah). Besar nilai energi rata-rata ini yang tercetak pada Gambar 8 dan 10 adalah dengan memakai penggunaan faktor Boltzmann. Penggunaan faktor ini memungkinkan sistem untuk keluar dari lembah energi dangkal dan mencari konfigurasi yang lebih stabil secara global. Jika sistem terjebak di dalam minimum lokal, program simulasi MC tidak berhenti secara otomatis. Simulasi akan terus berjalan dan mencoba mencari konfigurasi yang lebih stabil secara global dengan menggunakan kriteria Metropolis. Jika sistem terjebak di dalam minimum lokal, simulasi MC akan terus mencoba perubahan posisi atom dan menerima atau menolak perubahan tersebut. Skrip untuk hal ini sama seperti yang diberikan pada Gambar 7 hanya ada penambahan posisi untuk atom oksigen.

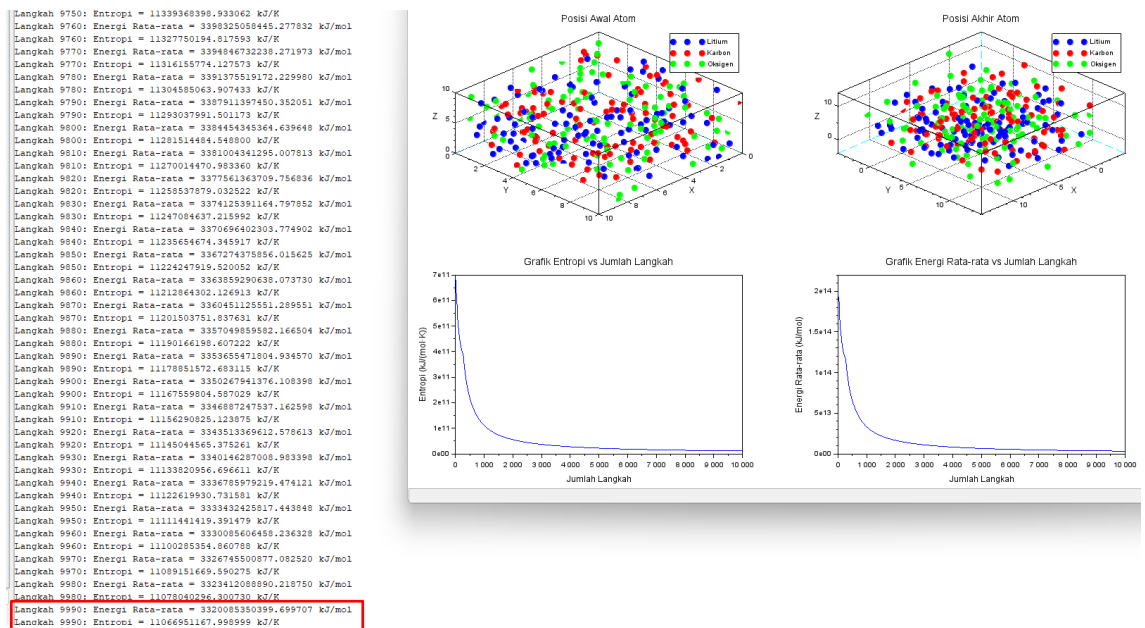


Gambar 8. Simulasi MC dengan nilai ϵ dan σ antara litium-litium, karbon-karbon, oksigen-oksigen, litium-oksigen, oksigen-karbon dan litium-karbon.

```

epsilon_LiC = sqrt(epsilon_LiLi * epsilon_CC); //Energi potensial Lennard-Jones litium-karbon
sigma_LiC = (sigma_LiLi + sigma_CC) / 2; //Jari-jari Lennard-Jones litium-karbon
epsilon_LiO = sqrt(epsilon_LiLi * epsilon_OO); //Energi potensial Lennard-Jones litium-oksigen
sigma_LiO = (sigma_LiLi + sigma_OO) / 2; //Jari-jari Lennard-Jones litium-oksigen
epsilon_CO = sqrt(epsilon_CC * epsilon_OO); //Energi potensial Lennard-Jones karbon-oksigen
sigma_CO = (sigma_CC + sigma_OO) / 2; //Jari-jari Lennard-Jones karbon-oksigen
    
```

Gambar 9. Nilai epsilon dan sigma untuk interaksi antara atom yang berbeda (misalnya litium-karbon) dihitung menggunakan aturan kombinasi yang umum.



Gambar 10. Jumlah langkah ke 10.000 nilai entropinya mencapai keseimbangan pada nilai $1,1 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol} \cdot K$ dan besar nilai energi rata-rata adalah $3,3 \cdot 10^{12} \text{ kJ/mol}$ (lihat kotak berwarna merah). Penggunaan faktor Boltzmann memungkinkan sistem untuk keluar dari lembah energi dangkal dan mencari konfigurasi yang lebih stabil secara global.

KESIMPULAN DAN SARAN

Dalam kesetimbangan termodinamika, nilai variabel entropi sistem akan menjadi maksimum dengan demikian maka dapat diturunkan distribusi probabilitas sesudah itu dapat diturunkan faktor Boltzmann. Pada saat garam $LiPF_6$ berinteraksi dengan pelarut EC maka terjadi peristiwa solvasi dan peristiwa ini akan menyebabkan molekul-molekul secara acak. Pada simulasi MC dengan algoritma Metropolis, keseimbangan termal dapat dihubungkan dengan keadaan stasioner rantai Markov ketika mencapai keseimbangan termal maka didapatkan hasil untuk 2 atom yaitu litium dan karbon maka pada langkah yang ke-1000, variabel entropi bernilai $6,67 \cdot 10^7 \text{ kJ/mol.K}$ dan energi rata-rata adalah $2 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol}$. Dengan penambahan atom oksigen maka variabel entropinya bernilai $1,1 \cdot 10^{10} \text{ kJ/mol.K}$ dan energi rata-rata adalah $3,3 \cdot 10^{12} \text{ kJ/mol}$. Dengan demikian terlihat bahwa ada kenaikan besaran entropi dan energi rata-rata jika atom oksigen ditambahkan. Entropi yang didefinisikan sebagai ukuran ketidakteraturan atau keacakan sistem akan semakin meningkat jika atom ditambahkan begitu pula dengan energi rata-rata.

Saran di dalam penelitian berikutnya adalah perlu membuat simulasi MC yang dapat digunakan untuk memprediksi hasil eksperimen. Simulasi MC tersebut harus dapat menghitung sifat-sifat termodinamika sistem seperti energi rata-rata, entropi dan lain-lain. Simulasi juga dapat digunakan untuk mempelajari perilaku sistem pada kondisi yang tidak dapat dijangkau secara eksperimen seperti suhu yang sangat tinggi atau rendah atau tekanan yang sangat tinggi. Simulasi juga dapat digunakan untuk membuat prediksi tentang sifat-sifat sistem pada kondisi yang tidak dapat dijangkau secara eksperimen. Simulasi MC tersebut adalah simulasi dengan ensemble kanonik yang akan menjadi alat yang sangat berguna dalam penelitian eksperimen dan dapat membantu untuk memahami perilaku sistem pada kondisi tertentu.

DAFTAR PUSTAKA

- Bharat Raj Pant, Yao Ren, Ye Cao, Dendrite Growth and Dead Lithium Formation in Lithium Metal Batteries and Mitigation Using a Protective Layer: A Phase-Field Study, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, doi: 10.1021/acsmi.4c08605.
- Evan Walter, Ronald Kam, Daniel Barter, Xiaowei Xie Toward a Mechanistic Model of Solid–Electrolyte Interphase Formation and Evolution in Lithium-Ion Batteries
- Guangsheng Xu, Mingxi Jiang, Jinliang Li, Xiaoyang Xuan, Machine learning-accelerated discovery and design of electrode materials and electrolytes for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103710>
- Hanson R.M, Green S. *Introduction to Molecular Thermodynamics*. University Science Books, 2008
- Jamil Hossain, Gorakh Pawar, Boryann Liaw, Kevin Gering, Lithium-electrolyte solvation and reaction in the electrolyte of a lithium ion battery: A ReaxFF reactive force field study *J Chem Phys*. 2020. doi: 10.1063/5.0003333
- Jianxin Tian, Taiping Hu, Shenzhen Xu, Rui Wen, Molecular dynamics simulations of the Li-ion diffusion in the amorphous solid electrolyte interphase. *Chinese Chemical Letters* 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2023.108242>
- Jorn, R.; Kumar, R.; Abraham, D. P.; Voth, G. A., Atomistic Modeling of the Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Energy Storage Systems: Electrolyte Structuring. *J. Phys. Chem. C* 2013.
- Kai Chen, Gang Huang, Jin-Ling Ma, Jin Wang *Angew, The Stabilization Effect of CO₂ in Lithium–Oxygen/CO₂ Batteries* *Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 16661–16667 doi.org/10.1002/anie.202006303
- Koutarou Aoyagi, Minoru Otani, Molecular Dynamics Simulations of Lithium Ion Battery Anode Interface in Battery Charging Process. 2019, doi: 10.1149/MA2019-01/40/1952
- Mabrouk, N. Safaei, F. Hanke, J. M. Carlsson, D. Diddens, Heuer, Reactive molecular dynamics simulations of lithium-ion battery electrolyte degradation, *Scientific Reports* 2024. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-60063-0>
- Masia, M.; Probst, M.; Rey, R., Ethylene Carbonate–Li : A Theoretical Study of Structural and Vibrational Properties in Gas and Liquid Phases. *J. Phys. Chem. B* 2004.
- Mcquarrie, D.A. *Statistical Mechanics*. Univ Science Books, 1st edition, 2000
- Navaratnarajah Kuganathan, DFT Modelling of $Li_6SiO_4Cl_2$ Electrolyte Material for Li-Ion Batteries. Department of Materials, Faculty of Engineering, Imperial College

- London, 2022, <https://doi.org/10.3390/batteries8100137>
- Ngaderman H, Sinaga E, 2024. Identification Of The Interaction Of Lithium Hexafluorophosphate Salt And Ethylene Carbonate (Ec) Solvent In Lithium Ion Battery Redox Events Using Classical Molecular Dynamics (Md) Simulation. *Jurnal Neutrino: Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, Vol. 16, No. 2, April 2024 (p.60-70).
- Prateek Kumar Jha, 2023. *Advanced Thermodynamics and Molecular Simulations*. Department of Chemical Engineering, IIT Roorkee, India.
- Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K.; Goddard III, W.; Skiff, W., Uff, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 1992.
- Rappé, A.; Colwell, K.; Casewit, C., Application of a Universal Force Field to Metal Complexes. *Inorg. Chem.* 1993.
- Saul Perez-Beltran, Dacheng Kuai, Perla B. Balbuena, SEI Formation and Lithium-Ion Electrodeposition Dynamics in Lithium Metal Batteries via First-Principles Kinetic Monte Carlo Modeling. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnenergylett.4c02019>. *ACS Energy Letters* 2024
- Simon, Chiara Panosetti, Maria Voronenko, Dario Mauth, Accessing Structural, Electronic, Transport and Mesoscale Properties of Li-GICs via a Complete DFTB Model with Machine-Learned Repulsion Potential. *Materials* (Basel). 2021. doi: 10.3390/ma14216633.
- Srivajawaty Sinaga, Hubertus Ngaderaman, Kezia Anou, Simulasi Reaksi Antara Kation Litium dan Anion Heksfluorofosfat dengan Pelarut Ethylene Carbonate menggunakan Potensial Lennard Jones 12-6. *JoP, Vol.10 No.1, November 2024: 43 – 54, ISSN: 2502-2016*
- Sophie Kantonen, Hari Muddana, Michael Schauer, *Data-Driven Mapping of Gas-Phase Quantum Calculations to General Force Field Lennard-Jones Parameters*. *J Chem Theory Comput.* 2020, doi:10.1021/acs.jctc.9b00713.
- Sun, H., Compass: An Ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applicationsoverview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *J. Phys. Chem. B* 1998.
- Zhang, Solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries: A review. *Electrochimica Acta*, 2022.
- Zhu G, Liang P, Huang CL, Huang CC, Li YY, Wu SC, Li J, Wang F, Tian X, Huang WH, High-Capacity Rechargeable Li/Cl(2) Batteries with Graphite Positive Electrodes. *Am Chem Soc.* 2022. doi: 10.1021/jacs.2c07826.