JURNAL KIMIA ANDALAS, 10(1), 21-26, 2004 ISSN : 0853-8018

ADSORPSI GAS N_2 DAN NH_3 PADA PERMUKAAN Fe(111), Cr(111) DAN Fe/Cr(111)

Theresia Sita Kusuma, Emdeniz, dan Hamzar Suyani
Laboratorium Komputasi Kimia, Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Andalas Padang 25163

ABSTRAK

Program CalzaferiN, bekerja pada 'Personal Computer', digunakan untuk mepelajari pola adsorpsi gas N_2 dan NH_3 pada permukaan L(111). Permukaan terdiri dari tiga lapis dan 13 atom, dengan L ialah Fe, Cr dan Fr/Cr (satu atom Fe diganti dengan atom Cr). Gas N_2 dan NH_3 dengan arah jatuh tegak lurus dan sejajar mendatangi permukaan dengan berbagai posisi jatuh. Hasil komputasi memperlihatkan umumnya N_2 diadsorpsi atomik oleh ketiga permukaan. Bentuk kompleks permukaan yang merupakan kombinasi antara pola bridge dan on top tidak ditentukan oleh jenis permukaan, arah dan posisi jatuh N_2. sedangkan NH_3 diserap permukaan secara kimia dan fisika. Adsorpsi yang akan terjadi tergantung pada jenis permukaan, arah dan posisi jatuh NH_3. Diduga hanya N on top, hasil adsorpsi N_2 dengan disosiasi, berinteraksi dengan H_2 membentuk NH_3. Akibatnya kadar NH_3 yang terbentuk tidak dapat dinaikan dengan tajam. Di samping itu, makin panjang jarak antar atom N dengan atom logam pada pola on top, makin mudah NH_3 terbentuk didesorpsi permukaan yang bersangkutan. Diduga permukaan Fe/Cr(111) relatif lebih mudah mendesorpsi NH_3 daripada logam murni.

ABSTRACT

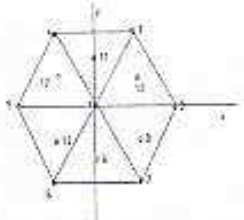
CalzaferriN program, works on PC, was used to study the adsorption models of an N_2 and NH_3 molecules on an L(111) surface. L was Fe, Cr, and Fe/Cr (one of the central atom was substituted by Cr). This surface consisted of three layers and 13 atoms. An N_2 or an NH_3 (assumed to be planar) molecules came to the surface with two direction: perpendicular and parallel to the surface. Each direction had several positions of the oncoming molecule. Results of these computations showed that: usually N_2 was adsorbed atomically by the surface: *i.e.* the combination of on-top and bridge models. These models were not the surface, the direction, and the position of the oncoming molecule dependence. However, for the adsorbed NH_3 these were. The NH_3 molecule was adsorbed chemically (with or without dissociations) and onysically. It was predicted that the on top model (of the atomically adsorbed N_2) interacted with H_2 to produce the adsorbed NH_3. As a result the NH_3 production could not be increased sharply. On the other hand the longer the r_{Ni} on top the easier the NH_3 was desorbed by the surface: *i.e.* Cr(111) > Fe(111), and Fe/Cr(111) > Cr(111) when N was bound by Cr.

PENDAHULUAN

Sintesis gas NH_3 dari gas N_2 dan H_2 bebas memerlukan katalis. Sebagai katalis digunakan logam besi { Fe(111)} dengan produk NH_3 sekitar 20%. Untuk memperbesar kadar NH_3 terbentuk katalis dapat diganti atau dimodifikasi. Logam pengganti harus mempunyai sifat dapat menyerap gas N_2 secara atomik, dan mendesorpsi NH_3 terbentuk. Salah satu diantara logam-logam pengganti ialah khrom. Seperti halnya besi, logam ini mengkristal dalam bentuk *bcc*. *Lattice parameter*-nya, a_o, tidak berbeda banyak daripada besi (2,87 *vs* 2,88 Å). Elektron valensi kedua logam ini sama-sama mengisi orbital 3d. Dowben *et al*[1] melaporkan memang gas N_2 diserap atomik pada permukaan Cr(110). Meskipun demikian, masih dirasa perlu membandingkan pola adsorpsi gas N_2 dan NH_3 pada permukaan Fe(111) dan Cr(111).

Tujuan penelitian ini ialah mempelajari pola adsorpsi gas N_2 dan NH_3 pada L(111). L = Fe, Cr, dan Fe/Cr (atom Fe pusat pada lapisan pertama diganti dengan Cr, dan jarak antar atom tidak berubah, kadar Cr=7,7%) dan sekaligus menentukan $BE(N_2)$ dan $BE(NH_3)$. Besaran-besaran itu didefinisikan sebagai energi yang dibutuhkan permukaan untuk mengikat berturut-turut satu molekul N_2 dan satu molekul NH_3. Di samping itu juga menentukan kebolehjadian N diadsorpsi atomik oleh permukaan untuk berinteraksi dengan gas H_2 membentuk gas NH_3 yang dapat didesorpsi permukaan. Juga, menentukan permukaan paling efektif untuk menghasilkan gas NH_3. Permukaan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari 13 atom dan tiga lapisan: tujuh atom lapisan

pertama, tiga atom lapisan kedua, dan tiga atom lapisan ketiga (Gambar 1). Gas N_2 mendatangi permukaan dengan dua *arah jatuh*: sumbu molekul tegak lurus dan sejajar permukaan. Demikian juga NH_3 (dianggap planar dengan r_{NH} = 0,992 Å dan ∠ HNH = 120° (D3h)) mendatangi permukaan dengan dua arah jatuh: bidang molekul sejajar dan tegak lurus permukaan. Proses adsorpsi yang terjadi untuk setiap *posisi jatuh* diamati secara optimasi 3D dengan program CalzaferiN[2] yang bekerja pada Pentium IV dan RAM 32 MB, ketelitian 0,0003 eV untuk gas N_2 dan 0,00003 eV untuk gas NH_3.



Gambar 1. Permukaan L(111) Terdiri dari Tiga Lapisan dan 13 Atom, No 1-7 atom lapisan pertama, No 9,11, dan 13 atom lapisan kedua, No 8, 10, dan 12 atom lapisan ketiga. L=Fe, Cr, FeCr (atom Fe No 1 diganti Cr).

METODE PENELITIAN

Program Calzaferi[3] atau CalzaferiN[2] digunakan untuk mempelajari senyawa-senyawa anorganik. Dalam penelitian ini program dipakai untuk mempelajari interaksi gas dengan permukaan. Oleh karena itu beberapa parameter atom (yang mencerminkan sifat elektronik atom) perlu direvisi. Parameter suatu atom terdiri dari: jumlah elektron valensi, tipe orbital yang diduduki oleh elektron valensi (1s, 2s, 2p, dan seterusnya) beserta orbital eksponen (ξ) dan ionisasi potensialnya (IP). Untuk elektron valensi yang menduduki sub-orbital d, ada dua orbital eksponen ξ_1 dan ξ_2 serta dua koefisien orbital eksponen yaitu C_1 dan C_2. Parameter revisi atom Fe, Cr dan H diambil dari penelitian sebelumnya[4,5] dan parameter atom N tanpa revisi diambil dari program (Tabel 1). Masukan program adalah koordinat dan parameter atom-atom penyusun molekul. Di sini digunakan koordinat internal. Luaran program berbentuk antara lain: jarak antar atom (r), total energi yang dipunyai molekul (E_T). Keterangan rinci program dapat dibaca pada manual program Calzaferi.

Kemudian gas N_2 mendatangi permukaan. Untuk setiap arah jatuh dibuat empat macam posisi jatuh. Pada arah jatuh sejajar permukaan jarak masing-masing atom N kepermukaan dan jarak antar atom N (r_{NN}) diambil 1,3 Å. Sedangkan untuk arah jatuh tegak lurus permukaan diambil r_{NL} = 1,3 Å (L atom lapisan pertama); r_{NL} = 0,77 Å (L atom lapisan kedua dan ketiga, atau N menuju titik tengah dua atom pada lapisan pertama) dan r_{NN} = 1,3 Å.

Untuk gas NH_3 mendatangi permukaan dengan arah jatuh bidang molekul sejajar dan tegak lurus permukaan dibuat masing-masing lima dan tiga posisi jatuh. Pada arah jatuh sejajar diambil r_{NL} awal 1,5 Å (L atom lapisan pertama); 2,2 Å (N diarahkan ke atom lapisan kedua, ketiga, atau ke-pertengahan garis yang menghubungkan dua atom lapisan pertama) dan r_{NN} 1,3 Å. Selanjutnya, salah satu ikatan NH (dari molekul NH_3) dibuat sejajar garis yang menghubungkan dua atom lapisan pertama atau satu atom lapisan pertama dengan proyeksi atom lapisan kedua/ketiga kelapisan pertama. Sedangkan untuk arah jatuh tegak lurus salah satu atom H mengikuti posisi jatuh.

Kedudukan atom-atom permukaan dari setiap posisi jatuh N_2 dan NH_3 dilukiskan dengan internal koordinat. Koordinat ini membutuhkan panjang vektor (l), sudut antar vektor (α), dan sudut anter bidang (δ). Selanjutnya setiap posisi jatuh N_2 dan NH_3 dioptimasi 3D. Optimasi dilakukan secara manual. Untuk molekul N_2 optimasi dimulai dengan (l, α, dan δ) atom N yang paling dekat permukaan (N1) kemudian diikuti oleh (l, α, dan δ) atom N kedua (N2). Dalam keadaan tertentu, untuk mencegah N_2 meninggalkan permukaan pada tahap awal, optimasi tahap awal (set pertama) dimulai dengan (α, δ, dan l) atom N1 dan kemudian (l, α, dan δ) dari N2. Pada set kedua optimasi mengikuti pola yang normal, demikian seterusnya.

Tabel 1. Parameter atom yang digunakan dalam penelitian ini

Atom	Ns	ξs	IPs (eV)	Np	ξp	IPp (eV)	nd	ξ1	IPd (eV)	ξ2	C1	C2
Fe	4	1,70	8,75	4	1,40	5,70	3	5,35	10,50	1,80	0,5366	0,6678
Cr	4	1,60	6,77	4	1,30	3,72	3	4,95	9,50	1,60	0,4876	0,7205
N	2	2,14	26,00	2	1,95	13,4						
H	1	1,30	12,60									

Keterangan: Nilai IP bertanda negatif, n=bilangan kuantum utama elektron valensi suatu atom

Untuk NH_3 dimulai dengan atom N (l, α, dan δ), dan ketiga atom H secara serentak (l, α, dan δ). Jika sistem koordinat dibantu oleh Dummy (D), maka optimasi diteruskan dengan D (l, α, dan δ). Pada seri optimasi yang pertama r_{NL} diusahakan maksimum 2,200 Å. Artinya panjang vektor N pada optimasi pertama dapat optimal dan tidak. Hal ini dilakukan untuk mencegah atom N meninggalkan permukaan pada tahap awal. Optimasi dikatakan selesai bila nilai absolut perubahan E_T sistem antara dua seri optimasi berurutan ≤ 0,0003 eV (untuk N_2) dan ≤ 0,00003 eV (untuk NH_3). Selama optimasi berlangsung permukaan dianggap *rigid*. Dalam keadaan optimal ditentukan nilai E_T sistem, r_{NL}, r_{HL}, r_{NN}, dan r_{NH}. Selanjutnya juga dihitung nilai $BE(N_2)$ dan $BE(NH_3)$ pada L(111) menurut persamaan:

$$BE(N_2) \text{ pada } L(111) = E_T\{L(111)\} + E_T(N_2) - E_T\{L(111)+N_2\}$$
$$BE(NH_3) \text{ pada } L(111) = E_T\{L(111)\} + E_T(NH_3) - E_T\{L(111)+NH_3\}$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil optimasi gas N_2 dengan arah jatuh tegak lurus dan sejajar permukaan L(111), masing-masingnya dengan empat posisi jatuh, dipaparkan pada Tabel 2. Umumnya gas N_2 diadsorpsi atomik oleh ketiga permukaan dengan rentangan $BE(N_2)$ yang relatif tidak berbeda, yaitu 21,6306-24,0670; 21,0144-23,4440; dan 17,2266-24,1669 eV masing-masingnya untuk Fe(111), Cr(111), dan Fe/Cr(111). Di sini digunakan asumsi N_2 diadsorpsi atomik bila r_{NN} dalam keadaan optimal > 2,25 Å. Baik N_2 yang diserap secara molekuler (No 1) maupun atomik (No 2-8), atom N diikat permukaan menurut pola *on top* (satu atom N diikat oleh satu atom logam) dan *bridge* (satu atom N diikat oleh dua atom logam). Bentuk kompleks permukaan merupakan kombinasi antara pola on top dan bridge. Baik dari segi $BE(N_2)$ maupun dari bentuk kompleks permukaan ketiga permukaan tidak begitu berbeda. Menurut Kusuma[4] hanya N on top, hasil suatu adsorpsi N_2 secara atomik, berinteraksi dengan gas H_2 membentuk NH_3. Akibatnya, kadar NH_3 yang dihasilkan oleh ketiga permukaan tentu tidak berbeda banyak.

Hasil optimasi gas NH_3 yang mendatangi permukaan dengan arah jatuh tegak lurus (masing-masing tiga posisi jatuh) memperlihatkan: pada Cr(111) gas NH_3 diuraikan oleh permukaan (Tabel 3 No 6, 7, dan 8). Di sini digunakan asumsi, bila r_{NL} dan r_{NH} > 2,25 Å ikatannya akan putus. Pada Fe(111), NH_3 diuraikan (No 6) dan diadsorpsi lemah oleh permukaan (No 6 dan 7). Adsorpsi lemah ini, disebut juga adsorpsi fisika, ditandai oleh $BE(NH_3)$ yang mendekati nol dan r_{NL} atau r_{HL} yang besar. Pada permukaan Fe/Cr(111), NH_3 diadsorpsi fisika oleh permukaan (No 6, 7, dan 8). Molekul NH_3 yang diadsorpsi fisika mudah sekali dilepas kembali oleh permukaan. Jadi urutan permukaan melepas NH_3 ialah Fe/Cr(111) > Fe(111) >> Cr(111).

Hasil adsorpsi gas NH_3 yang mendatangi permukaan L(111) dengan arah jatuh sejajar (lima posisi jatuh) memperlihatkan: umumnya NH_3 diadsorpsi kimia secara molekuler oleh permukaan dengan $BE(NH_3)$ yang kecil (Tabel 3). Akibatnya NH_3 dapat saja didesorpsi oleh permukaan. Rentangan $BE(NH_3)$ untuk Fe(111), Cr(111), dan Fe/Cr(111) masing-masingnya adalah: 1,9609-2,2340; 1,0025-1,3760; dan 1,1980-2,4178 eV. Dari segi adsorpsi kimia secara molekuler urutan permukaan melepas NH_3 ialah Cr(111) >Fe/Cr(111) > Fe(111).

Di samping itu NH_3 juga diadsorpsi kimia secara atomik oleh permukaan (Tabel 3 No 5 untuk Fe(111), No 4 untuk Cr(111)). Pada permukaan Fe/Cr(111) tidak dijumpai adsorpsi kimia dengan disosiasi. Dalam penelitian ini, hasil akhir adsorpsi tidak ditentukan. Artinya bila selama proses optimasi dijumpai NH_3 diuraikan oleh permukaan optimasi dihentikan. Jadi, urutan kemudahan permukaan mendesorpsi NH_3, Fe/Cr(111) > Cr(111) = Fe(111).

Tabel 2 memaparkan, rentangan r_{NL} on top pada Cr(111), Fe/Cr(111), dan Fe(111), masing-masingnya adalah 1,3794-1,3983; 1,3080-1,4028; dan 1,3080-1,3242 Å. Pada Fe/Cr atom N dapat terikat pada Fe atau Cr, sehingga rentangannya sedikit lebih luas. Di atas telah didapatkan urutan kemudahan permukaan melepas NH_3 yang adsorpsi kimia secara molekuler Cr(111) > Fe/Cr(111) > Fe(111). Jadi, dapat dilihat adanya korelasi antara kemudahan permukaan melepas NH_3 dengan bertambah panjangnya r_{NL} on top. Dapat disimpulkan, memang NH_3 dibentuk dari interaksi N on top dengan gas H_2. Akibatnya kadar NH_3 didesorpsi permukaan-permukaan di atas tidak memberikan perbedaan yang tajam. Mittasch (disadur dari Hwang dan Mebel[5]) memprediksi sampai saat ini katalis untuk memproduksi NH_3 belum ada penggantinya, yaitu besi oksida.

Tabel 2. Pola Adsorpsi, Panjang Ikatan Antar Atom, dan $BE(N_2)$ gas N_2 pada L(111)

No	Posisi Jatuh	r_{Cr-N1} (Å)	r_{Cr-N2} (Å)	r_{Fe-N1} (Å)	r_{Fe-N2} (Å)	Δ b,Å	r_{N1-N2} (Å)	$BE(N_2)$ (eV)	Pola
Fe(111)									
1	1→1			1,3280(1	2,9520(1	--------	1,6340	11,4012	t/t
2	½(1-2 →1-2			1,3890(1 1,5097(9	1,3090(2	0,1207	2,7750	22,9084	b/t
3	9→9			1,4218(2 1,4710(9	1,3239(2	0,0979	2,7290	23,4639	b/t
4	10→ 10			1,5044(3 1,4970(10	1,3243(3	0,0074	2,8140	24,0670	b/t
5	1, 1-10'			1,3210(1	1,5151(1 1,3925(10	0,1226	2,5620	22,0864	t/b
6	1,1-9'			1,3160(1	1,3820(7 1,5072(9	0,1252	3,1950	23,3801	t/b
7	½(1-2, 1-2			1,4150(1 1,4664(9	1,4150(1 1,4664(13	0,0514	2,5264	21,6306	b/b
8	1,1-2			1,3160(1	1,5099(9 1,3878(2	0,1281	3,0670	23,3663	t/b
Cr(111)									
1	1→1	1,4010(1	3,0650(1			--------	1,6540	11,7386	t/t
2	½(1-2 →1-2	1,4530(1 1,5364(9	1,3794(2			0,1834	2,6350	22,1070	b/t
3	9→9	1,4938(7 1,5690(9	1,3968(7			0,0752	2,6580	22,6763	b/t
4	10→ 10	1,5733(3 1,5490(10	1,3983(3			0,0243	2,8520	23,4224	b/t
5	1, 1-10'	1,3850(1	1,5099(1 1,4873(10			0,0226	2,7580	21,0144	t/b
6	1,1-9'	1,3980(1	1,3808(2			--------	3,3660	23,4135	t/t
7	½(1-2, 1-2	1,4630(1 1,5823(9	1,5823(13 1,4630(1			0,1193	2,6529	21,0926	b/b
8	1,1-2	1,3910(1	1,3804(7			--------	3,5950	23,4440	t/t
Fe/Cr(111)									
1	1→1	1,4080(1	3,0450(1			--------	1,6370	8,7697	t/t
2	½(1-2 →1-2	1,6250(1		1,3588(9	1,3080(2	0,2682	2,6380	22,0074	b/t
3	9→9	1,6552(1	1,4028(1	1,3420(9		0,3132	2,5570	16,6664	b/t
4	10→ 10			1,4981(3 1,4960(10	1,3239(3	0,0121	2,8080	24,1669	b/t
5	1, 1-10'	1,3980(1			1,3840(7 1,4990(9	0,1150	3,2426	20,9241	t/b
6	1,1-9'	1,3970(1			1,3953(7 1,4988(9	0,1135	3,1800	20,9264	t/b
7	½(1-2, 1-2	1,6280(1	1,6280(1	1,3678(9	1,3678(13	0,2602	2,8122	19,7618	b/b
8	1,1-2	1,3960(1			1,3108(2		3,2460	17,2266	t/t

Keterangan: t=on top; b=bridge; Δb perbedaan panjang antara kedua sisi bridge; 9'=proyeksi L9 kepermukaan; 1→1 artinya N_2 tegak lurus permukaan dengan kedua atom N berada di atas L1 dan menuju L1; ½(1-2 →1-2 artinya N_2 tegak lurus permukaan dengan kedua atom N berada di atas pertengahan garis hubung L1-L2 dan menuju titik tengah tersebut; 1, 1-2 artinya N_2 yang sejajar permukaan N1-nya di atas L1 dan N1-N2 sejajar L1-L2; kotak kosong berarti memang tidak ada ikatan atau r > 2,250 Å.

Tabel 3. Panjang Ikatan Antar Atom, dan BE(NH_3) Molekul NH_3 pada L(111)

No	Posisi Jatuh	r_{N-N} (Å)	r_{O-H} (Å)	r_{Fe-N} (Å)	r_{Fe-H} (Å)	BE(NH_3), eV
Fe(111)						
1	1, 1-2			1,6350(1		2,0634
2	2,1-2			1,5220(2	1,7818(3	2,2340
3	½(1-2, 1-2			1,5065(1	1,5297(1	2,0286
4	9,1-9'			1,4538(1	1,6841(1 1,6821(1	1,9509
5	10,1-10'					
6	1→1			2,7770(1	1,7852(1	0,1782
7	2→2			2,8080(2	1,8465(2	0,1617
8	9-9'					
Cr(111)						
1	1, 1-2	1,8960(1				1,0023
2	2,1-2	1,7520(2	1,8357(3			1,3697
3	½(1-2, 1-2	1,7520(2	1,8357(3			1,3697
4	9,1-9'					
5	10,1-10'	1,7578(2	1,8405(3			1,3760
6	1→1					
7	2→2					
8	9-5'					
Fe/Cr(111)						
1	1, 1-2	1,8750(1				1,1980
2	2,1-2			1,5130(2	1,7718(3	2,4049
3	½(1-2, 1-2	1,8744(1				1,1980
4	9,1-9'	1,8750(1				1,1980
5	10,1-10'			1,5007(3	1,7363(2	2,4178
6	1→1	2,7040(1	2,3505(1			0,2921
7	2→2	2,8070(2	1,8518(2			0,1663
8	9-9'	2,2118(1				0,6249

Keterangan: ND=non disosiasi; D=disosiasi (proses optimasi tidak diteruskan); ½(1-2, 1-2 adalah atom N dari NH_3 sejajar menuju pertengahan garis hubung L1-L2 dan salah satu NH sejajar L1-L2; 1→1 adalah atom N dan salah satu atom H dari NH_3 tegak lurus menuju L1; 1,6350(1 artinya jarak N ke L1 adalah 1,6350 Å, umumnya nilai r > 2,250 Å tidak ditulis kecuali pada adsorpsi fisika; 9'alah proyeksi L9 kelapisan pertama.

KESIMPULAN

Bentuk kompleks permukaan N_2 diadsorpsi dengan disosiasi pada ketiga permukaan L(111) yang merupakan kombinasi pola on top dan bridge, tidak berbeda banyak (tidak tergantung pada arah dan posisi jatuh N_2). Perbedaan yang nyata ialah r_{N-L} on top, hasil adsorpsi N_2 secara atomik, pada Cr(111) > Fe(111). Sedangkan pada Fe/Cr(111) jarak tersebut tergantung pada L (Fe atau Cr). Pola adsorpsi gas NH_3 pada ketiga permukaan L(111) cukup berbeda (ditentukan oleh arah dan posisi jatuh NH_3). Pemunculan NH_3 diadsorpsi fisika pada Fe/Cr(111) > Fe(111) >> Cr(111); diadsorpsi kimia dengan disosiasi pada Fe/Cr(111) < Fe(111) < Cr(111); diadsorpsi kimia secara molekuler pada Fe/Cr(111) > Cr(111) = Fe(III). Sedangkan rentangan BE(NH_3) pada adsorpsi kimia secara molekuler pada Cr(111) < Fe/Cr(111) < Fe(111). Jadi kadar NH_3 yang didesorpsi ditentukan oleh jenis permukaan, dengan catatan permukaan dapat mengadsorpsi N_2 secara atomik. Di sini Fe/Cr(111) dengan kadar Cr=7,7% lebih efektif dari pada logam murni. Diramalkan efektifan permukaan mendesorpsi NH_3 ditentukan juga oleh kadar Cr dalam paduan karena adanya korelasi: semakin panjang r_{N-L} on top semakin kecil BE(NH_3) suatu permukaan.

Acknowledgment

Penelitian ini dibiayai Proyek Penelitian Ilmu Pengetahuan Dasar dengan surat perjanjian Nomor 05/P2IPT/DPPM/PID/III/2003 Direktorat Pembinaan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional.

DAFTAR PUSTAKA

1. P. A. Dowben, H. J. Ruppender, and M. Grunze. *Surf. Sci. Letters* 254, L482-L486. (1991).
2. H. Suyani. *Unpublished Results*, (1999).
3. G. Calzaferri, and M. Brandle. *QCPE, Program No QCMP 116*, Indiana University, Bloomington, Indiana (1992).
4. T. S. Kusuma. Seminar BKS-PTN Wilayah Indonesia Barat, Lampung, (2001).
5. T. S. Kusuma. *Seminar BKS-PTN Wilayah Indonesia Barat*, Medan, (2002).
6. D. Y. Hwang, and A. M. Mebel. *J. Phys. Chem A* 107, 2865-2874. (2003).