

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
Universitas Andalas Padang 25163

ABSTRAK

Program CalzaferiN, bekerja pada 'Personal Computer', digunakan untuk mempelajari 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 Fe/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 arah dan posisi jatuh N_2 . Sedangkan NH_3 diserap permukaan secara kimia dan fisika. Adsorpsi kimia dapat terjadi tanpa disosiasi dan dengan disosiasi. Adsorpsi yang akan terjadi tergantung pada arah dan posisi jatuh NH_3 pada permukaan. 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.

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_0 , tidak berbeda banyak daripada besi (2,87 vs 2,88 Å). Elektron valensi kedua logam ini sama-sama mengisi orbital 3d. Dowben *et al*, 1991 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 kebolehdjian 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 $r_{NH} = 0,992 \text{ \AA}$ dan $\angle HNH = 120^\circ$ (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 (Suyani, 1999) 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 .

Metode Penelitian

Program Calzaferi (Calzaferi dan Brandle, 1992) atau CalzaferiN (Suyani, 1999) 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 (Kusuma, 2001; 2002) 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 antar 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	ξ_s	IPs (eV)	Np	ξ_p	IPp (eV)	nd	ξ_1	IPd (eV)	ξ_2	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 $\leq 0,0003$ eV (untuk N_2) dan $\leq 0,00003$ 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 $\text{BE}(\text{N}_2)$ dan $\text{BE}(\text{NH}_3)$ pada L(111) menurut persamaan:

$$\text{BE}(\text{N}_2) \text{ pada L(111)} = E_T \{L(111)\} + E_T(\text{N}_2) - E_T\{L(111)+\text{N}_2\}$$

$$\text{BE}(\text{NH}_3) \text{ pada L(111)} = E_T \{L(111)\} + E_T(\text{NH}_3) - E_T\{L(111)+\text{NH}_3\}$$

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 $\text{BE}(\text{N}_2)$ 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 $\text{BE}(\text{N}_2)$ maupun dari bentuk kompleks permukaan ketiga permukaan tidak begitu berbeda. Menurut Kusuma (2001) 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 hampir sama.

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 $r_{\text{NH}} > 2,25$ Å ikatannya akan putus. Pada Fe(111), NH_3 diuraikan (No 8) 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 $Fe/Cr(111) > Fe(111) \gg Cr(111)$.

Hasil adsorpsi gas NH_3 yang menandatangani permukaan 1.(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: 1,9509-2,2340; 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, 1999) memprediksi sampai saat ini katalis untuk memproduksi NH_3 belum ada penggantinya, yaitu besi oksida.

Kesimpulan

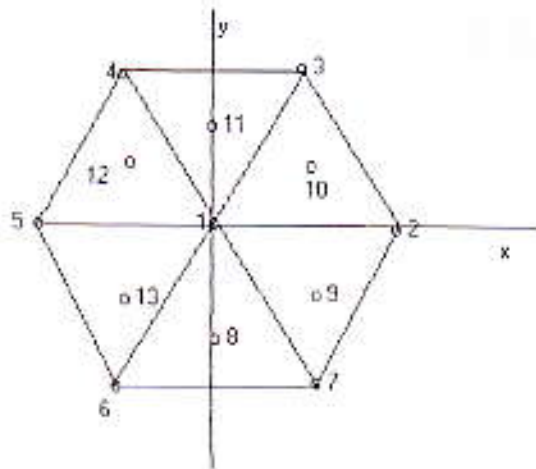
Bentuk kompleks permukaan N_2 diadsorpsi dengan disosiasi pada ketiga permukaan L(111) yang merupakan kombinasi pola on top dan bridge, tidak berbeda banyak (tidak tergantung pada arah dan posisi jatuh N_2). Perbedaan yang nyata ialah r_{Ni} on top, hasil adsorpsi N_2 secara atomik, pada $Cr(111) > Fe(111)$. 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 $Fe/Cr(111) > Fe(111) \gg Cr(111)$, diadsorpsi kimia dengan disosiasi pada $Fe/Cr(111) < Fe(111) < Cr(111)$, diadsorpsi kimia secara molekuler pada $Fe/Cr(111) > Cr(111) = Fe(111)$. 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 efektifitas permukaan mendesorpsi NH_3 ditentukan juga oleh kadar Cr dalam paduan karena adanya korelasi: semakin panjang r_{Ni} 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

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



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, Fe/Cr (atom Fe No 1 diganti Cr)