TUGAS AKHIR - TF 181801

ANALISIS PENGARUH SUHU REAKSI HNO_3 DAN Fe TERHADAP ADSORPSI ATOM O PADA PERMUKAAN Fe(110) DENGAN MENGGUNAKAN METODE DINAMIKA MOLEKULER

QORY CIPTA SCIENTIKA
NRP. 02311640000091

Dosen Pembimbing:
Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T NIP. 197409031998022001
Iwan Halim Sahputra, S.T., M.Sc, Ph.D NIDN. 0731107501

Departemen Teknik Fisika
Fakultas Teknologi Industri Dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2020

Halaman ini sengaja dikosongkan

FINAL PROJECT - **TF 181801**

ANALYSIS OF THE EFFECT OF HNO_3 AND Fe REACTION TEMPERATURE ON O ATOM ADSORPTION ON Fe(110) SURFACE USING MOLECULAR DYNAMICS METHOD

QORY CIPTA SCIENTIKA
NRP. 02311640000091

Supervisors:
Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T NIP. 197409031998022001
Iwan Halim Sahputra, S.T., M.Sc, Ph.D NIDN. 0731107501

Department Of Engineering Physics
Faculty of Industrial Technology and Engineering System
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2020

Halaman ini sengaja dikosongkan

PERNYATAAN BEBAS PLAGIASI

Saya yang bertanda tangan di bawah ini.

Nama	: Qory Cipta Scientika
NRP	: 02311640000091
Departemen / Prodi	: Teknik Fisika / S1 Teknik Fisika
Fakultas	: Fakultas Teknologi Industri & Rekayasa Sistem (FT-IRS)
Perguruan Tinggi	: Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Dengan ini menyatakan bahwa Tugas Akhir dengan judul "***Analisis Pengaruh Suhu Reaksi HNO_3 dan Fe Terhadap Adsorpsi Atom O pada Atom Fe(110) dengan Metode Dinamika Molekuler***" adalah benar karya saya sendiri dan bukan plagiat dari karya orang lain. Apabila di kemudian hari terbukti terdapat plagiat pada Tugas Akhir ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan yang berlaku.

Demikian surat pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya-benarnya.

Surabaya, 21 Agustus 2020

Yang membuat pernyataan,

METERAI TEMPEL

6000

Qory Cipta Scientika

NRP. 02311640000091

Halaman ini sengaja dikosongkan

LEMBAR PENGESAHAN

TUGAS AKHIR

ANALISIS PENGARUH SUHU REAKSI HNO_3 DAN Fe TERHADAP ADSORPSI ATOM O PADA ATOM Fe(110) DENGAN METODE DINAMIKA MOLEKULER

Oleh:

Qory Cipta Scientika

NRP. 02311640000091

Surabaya, 10 Juli 2020

Menyetujui,	Menyetujui,
Pembimbing I	Pembimbing II
Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T	Iwan Halim Sahputra, S.T., M.Sc, Ph.D
NIP. 197409031998022001	NIDN. 0731107501

Mengetahui,

Kepala Departemen

Teknik Fisika FTI RS - ITS

Dr. Suyanto, S.T., M.T.

NIP. 197111131995121002

Halaman ini sengaja dikosongkan

LEMBAR PENGESAHAN

ANALISIS PENGARUH SUHU REAKSI HNO_3 DAN Fe TERHADAP ADSORPSI ATOM O PADA ATOM Fe(110) DENGAN METODE DINAMIKA MOLEKULER

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Progam Studi S-1 Departemen Teknik Fisika
Fakultas Teknologi Industri & Rekayasa Sistem (FT-IRS)
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

QORY CIPTA SCIENTIKA

NRP. 02311640000091

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T ..... (Pembimbing I)
2. Iwan Halim Sahputra, S.T., M.Sc, Ph.D Iwan H. Sahputra (Pembimbing II)
3. Lizda Johar Mawarani, S.T., M.T ..... (Ketua Penguji)
4. Dr. Imam Abadi, S.T., M.T. ..... (Penguji I)
5. Erna Septyaningrum, S.T., M.T. ..... (Penguji II)

SURABAYA

2020

Halaman ini sengaja dikosongkan

ANALISIS PENGARUH SUHU REAKSI HNO_3 DAN Fe TERHADAP ADSORPSI ATOM O PADA ATOM Fe(110) DENGAN METODE DINAMIKA MOLEKULER

Nama	**:**	**Qory Cipta Scientika**
NRP	**:**	**02311640000091**
Departemen	**:**	**Teknik Fisika FT-IRS - ITS**
Dosen Pembimbing	**:**	**Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.**
		Iwan Halim Sahputra, S.T., M.Sc., Ph.D

ABSTRAK

Kasus korosi yang sering terjadi adalah ketika material Fe bereaksi degan asam nitrat. Jika disederhanakan reaksi antar senyawa tersebut akan menghasilkan Fe dan O. Karena salah satu tahap awal korosi adalah terjadinya adsorpsi, maka dalam penelitian ini akan dilakukan analisis pengaruh suhu reaksi terhadap adsorpsi atom O pada permukaan Fe(110). Salah satu metode untuk menentukan proses adsorpsi yang terjadi pada logam adalah dengan menggunakan metode dinamuka molekuler. Dinamika molekular merupakan suatu teknik yang digunakan untuk mengamati pergerakan molekul yang saling berinteraksi dalam skala atomik. Penelitian ini akan mensimulasikan proses adsorpsi O pada Fe(110) pada kondisi suhu yang berbeda, yaitu pada suhu 293 K, 313 K, dan 333 K. Inisasi kondisi lainnya adalah dtom O diposisikan didaerah *long bridge* dengan ketinggian z^O setinggi 1,0 Å dan 1,15Å diatas permukaan Fe. Hasil dari simulasi adsorpsi atom O pada Fe(110) menunjukkan bahwa energi adsorpsi terkecil dihasilkan pada suhu 313 K dengan z^O 1,15 Å sebesar -2,436 eV. Energi adsorpsi terbesar dihasilkan pada suhu 293K saat z^O 1,0 Å sebesar -4.172 eV.

Kata kunci: adsorpsi, besi, oksigen, dinamika molekuler

Halaman ini sengaja dikosongkan

ANALYSIS OF EFFECT OF HNO_3 AND Fe REACTION TEMPERATURE ON O ADSORPTION IN Fe(110) BY MOLECULAR DYNAMIC METHODE

Name	**:**	**Qory Cipta Scientika**
NRP	**:**	**02311640000091**
Department	**:**	***Engineering Physics* INDSYS**
Supervisors	**:**	**Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.**
		Iwan Halim Sahputra, S.T., M.Sc., Ph.D

ABSTRACT

Corrosion is an electrochemical process which comprises of anodic and cathodic reactions. In which, the anodic reaction is affected by the material factors, whereas the cathodic reaction is influenced by the environmental ones. The presence of nitric acid causes corrosion of stainless steel is therefore can be regarded as cathodic reaction. To simplify this, the theoretical study using approximation of O adsorption on Fe (110) was employed. The adsorption process was simulated by using the molecular dynamic method. Molecular dynamics is a technique used to observe the movement of molecules that interact with each other at the atomic scale. This research will simulate the O adsorption process at Fe (110) at different temperature conditions, namely at temperatures 293 K, 313 K, and 333 K to mimic the dew point of HNO_3 from combustion gas. Atom O was positioned in the long bridge area with z^O distances of 1.0 Å and 1.15Å above the surface of Fe. The results showed that the smallest adsorption energy was generated at 313 K for z^O = 1,15 Å i.e.-2,436 eV. The biggest adsorption energy was produced at 293K for z^O = 1,0 Å i.e. -4,172 eV.

Keywords: adsorption, iron, oxygen, molecular dynamic

Halaman ini sengaja dikosongkan

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirabbil'alamin, segala puji bagi Allah SWT karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi dengan judul "**Analisis Pengaruh Suhu Reaksi HNO_3 dan Fe Terhadap Adsorpsi Atom O Pada Atom Fe(110) Dengan Metode Dinamika Molekuler**". Penulisan skripsi dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik departemen Teknik Fisika Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem ITS. Saya menyadari, tanpa bantuan , bimbingan dan saran dari berbagai pihak, mulai dari awal masa perkuliahan hingga tahap penyususnan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, dalam kesempatan yang baik ini penulis ingin menyampaikan banyak terimakasih kepada:

1. Allah SWT atas karunia dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan semua tahap perkulihan di ITS
2. Rasulullah SAW atas perjuangan beliau membawa umat menuju cahaya benderang Islam
3. Kepada kedua orang tua saya Ibunda Quroysyin, dan Bapak Barrul Alim atas do'a, restu, dan dukungan baik moril maupun materil untuk anaknya meskipun rasanya tidak pernah bisa saya membalasnya.
4. Ibu Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, S.T., M.T, dan Bapak Iwan Halim Sahputra, S.T., M.Sc, Ph.D, selaku dosen pembimbing yang dengan sabar bersedia menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam menyesunn skripsi ini.
5. Bapak Dr. Dhany Arifianto, S.T., M.Eng, selaku dosen wali saya selama masa perkuliahan yang telah banyak membantu saya mulai dari awal hingga akhir masa perkuliahan
6. Teman seperjuangan skripsweet MD Yosiana Ria Donna, yang selama pengerjaan skripsi saling membantu dan memberikan dukungan.
7. Teman se-dosen pembimbingan Winda Nur Azizah, yang sama-sama berjuang untuk saling menguatkan untuk menyelesaikan skripsi ini walau dimasa pandemi.
8. Sahabat dan teman sambat selama perkuliahan, Radhiyah Ulfah Pratiwi, dan Roudhotul Jannah Rouf.

9. Teman-teman Thalassinus Fortis, yang bersedia menjadikan saya bagaian dari keluarga besar Teknik Fisika
10. Teman BEM saya Atikah Islah dan Annisaa R. Nurindra , atas "*support*"nya dalam pengerjaan skripsi ini melalui kata-kata penyemangat dan selalu mengingatkan untuk terus bahagia.
11. Dan pihak-pihak lain yang tidak dapat disebutkan satu-persatu

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Kuasa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga laporan tugas akhir ini dapat dipergunakan dengan sebaik-baiknya.

Surabaya, 10 Juli 2020

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL……i
COVER PAGE..... iii
PERNYATAAN BEBAS PLAGIASI v
LEMBAR PENGESAHAN vii
LEMBAR PENGESAHAN ix
ABSTRAK xi
ABSTRACT..... xiii
KATA PENGANTAR xv
DAFTAR ISI..... xvii
DAFTAR GAMBAR xix
DAFTAR TABEL..... xxi
BAB I PENDAHULUAN 1
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Rumusan Masalah 3
1.3 Tujuan.....3
1.4 Batasan Masalah.....3
1.5 Sistematika Laporan 4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI..... 5
2.1 Adsorpsi Oksigen 5
2.2 Korosi 13
2.3 Reaksi Asam Nitrat dan Logam 15
2.4 Titik Embun Gas Nitrat (*Nitric Dew Point*) 15
2.5 Dinamika Molekuler.....17
BAB III METODOLOGI PENELITIAN..... 25
3.1 Studi Literatur.....26
3.2 Pencarian Data Potensial Interatomik Fe-O 26

3.3 Prosedur Simulasi 27
3.4 *Running* Program 34
3.5 Visualisasi 35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN 37
4.1 Tahap Persiapan Model *Bulk* Fe 37
4.2 Tahap Persiapan *Free Surface* pada Model Fe(110) 42
4.3 Adsorpsi Atom O 44
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN 55
5.1 Kesimpulan 55
5.2 Saran 55
DAFTAR PUSTAKA 57
LAMPIRAN A-1

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Penampakan atas permukaan Fe(110) menunjukkan posisi yang memungkinkan O teradsorpsi 6
Gambar 2. 2 Grafik data adsorpsi isotermal 11
Gambar 2. 3 Grafik data adsorpsi isobar 11
Gambar 2. 4 Grafik data adsorpsi isoterik 12
Gambar 2. 5 Suhu titik embun asam hidroklorik dan asam nitrat 16
Gambar 2. 6 Mekanisme terbentuknya korosi *dew point* 17
Gambar 3. 1 Skema diagram alir penelitian 25
Gambar 3. 2 Orientasi kisi 1 -1 0 28
Gambar 3. 3 Orientasi kisi 0 0 -1 28
Gambar 3. 4 Orientasi kisi 1 1 0 28
Gambar 3. 5 *Input script* LAMMPS di cmd 35
Gambar 3. 6 Insert load file pada Ovito 35
Gambar 3. 7 Load file browser pada Ovito 36
Gambar 3. 8 Visualisasi s*imulation box* pada Ovito 36
Gambar 4. 1 Grafik fluktuasi suhu untuk tiga nilai P_{damp} pada model *bulk* 38
Gambar 4. 2 Grafik fluktuasi tekanan untuk tiga nilai P_{damp} pada model 38
Gambar 4. 3 Grafik fluktuasi suhu model *bulk* Fe 40
Gambar 4. 4 Grafik fluktuasi energi total model *bulk* Fe 40
Gambar 4. 5 Grafik variasi fluktuasi tekanan model *bulk* Fe 41
Gambar 4. 6 Grafik fluktuasi volume model *bulk* Fe 41
Gambar 4. 7 Fluktuasi suhu pada tahap inisiasi *free surface* 43
Gambar 4. 8 Fluktuasi energi total pada tahap inisiasi *free Surface* 43
Gambar 4. 9 Fluktuasi tekanan pada tahap inisiasi *free surface* 44
Gambar 4. 10 Fluktuasi volume pada tahap inisiasi *free surface* 44
Gambar 4. 11 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan $\boldsymbol{z^{O}}$ = 1,0 Å, pada suhu simulasi 293K 45

Gambar 4. 12 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,0 Å, pada suhu simulasi 293K 45
Gambar 4. 13 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,15 Å, pada suhu simulasi 293K 46
Gambar 4. 14 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,15 Å, pada suhu simulasi 293K 46
Gambar 4. 15 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,0 Å, pada suhu simulasi 313K 46
Gambar 4. 16 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,0 Å, pada suhu simulasi 313K 47
Gambar 4. 17 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,15 Å, pada suhu simulasi 313K 47
Gambar 4. 18 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,15 Å, pada suhu simulasi 313K 47
Gambar 4. 19 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,0 Å, pada suhu simulasi 333K 48
Gambar 4. 20 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,0 Å, pada suhu simulasi 333K 48
Gambar 4. 21 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,15 Å, pada suhu simulasi 333K 48
Gambar 4. 22 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^O = 1,15 Å, pada suhu simulasi 333K 49
Gambar 4. 23 Grafik energi adsorpsi O pada Fe(110) 51
Gambar 4. 24 Grafik energi ikat O pada Fe(110) 51

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Perbedaan jenis adsorpsi 9
Tabel 3. 1 Parameter Fe-Fe, O-O, dan Fe-O 26
Tabel 3. 2 Parameter αijk dan ωijk untuk Fe-O 27
Tabel 3. 3 Inisiasi bentuk atom 27
Tabel 3. 4 Penjelasan inisiasi pada LAMMPS 29
Tabel 3. 5 Penjelasan definisi atom pada *input script* 30
Tabel 3. 6 Penjelasan *setting* pada *input script* LAMMPS 32
Tabel 3. 7 Penjelasan *script running* pada LAMMPS 34
Tabel 4. 1 Hasil simulasi dengan beberapa nilai P_{damp} 37
Tabel 4. 2 Rata-rata, standar deviasi dan fluktuasi ($\Delta T/T$) suhu hasil simulasi model *bulk* Fe 39
Tabel 4. 3 Karakteristik suhu hasil *running free surface* 42
Tabel 4. 4 Hasil adsorpsi oksigen pada Fe(110) pada beberapa penelitian 50
Tabel 4. 5 Hasil perhitungan energi adsorpsi, $Eads$. 50
Tabel 4. 6 Posisi preferensi atom O dipermukaan Fe(110) 52

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Korosi merupakan hasil reaksi kimia yang bersifat merusak pada logam, yang dapat menyebabkan logam mengalami degradasi sifat mekanisnya. Selain merugikan untuk lingkungan sekitar, korosi juga menjadi masalah bagi peralatan pabrik yang didominasi oleh logam. Proses korosi disebabkan oleh adanya cairan/gas asam yang mengotori lapisan permukaan logam dan menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi-reduksi antara logam dengan zat asam. Gas polutan yang biasa terdapat di udara sekitar lokasi pabrik adalah N, NO, NO_2, SO_2, dan NO_3. Berdasarkan penelitian Emami dan Okita menunjukkan bahwa, ketiga gas NO_2, NO_3, dan SO_3 bereaksi dengan H_2O, akan menghasilkan asam H_2SO_4 dan HNO_3 yang bersifat korosif (Emami, 2012) (Okita, 2008).

Salah satu kasus korosi akibat gas asam di lingkungan pabrik dapat terjadi pada tabung pertukaran panas (*heat exchanger tubes*) di boiler pendingin. Gas buangan pembakaran batubara pada boiler pendingin mengandung asam sulfat, asam hidroklorik, dan asam nitrat. Konsentrasi asam sulfat berkisar antara 1 ppm hingga lebih dari 40 ppm, dengan suhu titik embun (*dew point temperature*) berkisar antara 250°F(121°C) pada 1 ppm hingga 310°F (154°C) pada 50 ppm (Verhoff & Banchero, 1974). Sedangkan untuk asam nitrat, pada konsentrasi yang cukup tinggi, memiliki suhu titik embun mulai dari 68°F (20°C) pada 0,1 ppm hingga mencapai 140°F (60°C) pada konsentrasi hampir 1000ppm (Kiang, 1981). Kehadiran asam pada alat penukar panas berpotensi menghasilkan korosi, khususnya dalam gas buang suhu rendah seperti pada boiler pendingin (Levy, Bilirgen, Kessen, & Hazell, 2011).

Tidak banyak penelitian yang dilakukan untuk mengurangi dampak korosi akibat gas buang dari proses pembakaran (Zhao, et al., 2016). Kebanyakan dari penelitian lebih ke arah prediksi penentuan *dew point* dari gas buang yang bersifat kompleks, misal *dew point* asam dari gas buang pembakaran (H_2SO_4) dan keterkaitannya dengan korosi pada suhu rendah (Zuo, Zhang, & Li, 2020), serta

prediksi titik embun asam H_2SO_4 yang bereaksi dengan uap air, H_2O, pada gas buang boiler pembakaran bahan bakar fosil (Xiang, Zhang, Yang, & Lu, 2016). Demikian juga tidak banya penelitian tentang mekanisme korosi yang terjadi. Akan tetapi secara umum korosi oleh asam hasil pengembunan dari gas buang mengakibatkan *stress corrosion cracking* bahkan produk korosi dapat berupa ammonium/calcium nitrat yang bersifat korosif (Huijbregts & Leferink, 2004).

Pada penelitian ini akan dilakukan simulasi dengan menggunakan metode dinamika molekuler untuk mengetahui efek perubahan suhu terhadap reaksi Fe dan HNO_3, yang difokuskan pada adsorpsi atom O ke permukaaan Fe(110). Variabel suhu lebih dipilih untuk disimulasikan karena objek penelitian ini adalah tabung penukar panas (*heat exchanger tube*). *Heat exchanger tube* merupakan salah satu instrumen pabrik yang berkaitan dengan pembakaran batubara. Karena logam pada tabung penukar panas ini berkaitan langsung dengan proses pembakaran, maka variabel suhu menjadi faktor yang penting untuk diperhatikan.

Dalam penelitian ini pula, pemukaan Fe(110) dipilih karena permukaan ini memiliki tingkat kepadatan antar atom dan stabilitas yang lebih baik dibanding Fe(100) (Singh, Ansari, Xu, & Sun, 2017), sedangkan permukaan Fe(111) merupakan permukaan yang paling tidak stabil (Changing, et al., 2011). Kestabilan ikatan antara Fe(110) dan O dapat ditunjukkan oleh besar energi adsorpsi yang dihasilkan oleh sistem. Semakin besar energi adsorpsi yang dihasilkan sistem, maka semakin kuat ikatan antara Fe dan O (Li, Niu, & Wu, 2018). Energi adsorpsi merupakan total energi sistem yang berkurang akibat energi permukaan adsorban. Selain mendapatkan data mengenai besar energi adsorpsi, (Byggmastar, Nagel, & Albe, 2019), menunjukkan bahwa simulasi dinamika molekuler mampu memprediksi energi ikat dari klaster oksigen-*vacancy* pada α-Fe.

Dinamika molekuler merupakan suatu teknik yang digunakan untuk mengamati pergerakan molekul yang saling berinteraksi. Pergerakan molekul ini dipengaruhi oleh energi potensial yang dibentuk oleh medan gaya dari molekul-molekul lain disekitarnya. Salah satu model yang baik untuk mewakili interaksi ikatan kovalen adalah model potensial Tersoff. Tidak seperti model medan gaya

mekanik pada umumnya, seperti model potensial Lennard-Jones, model Tersoff memungkinkan untuk terjadinya pembentukan dan disosiasi ikatan kimia kovalen selama simulasi. Keunggulan lain dari metode potensial Tersoff ini adalah suatu atom tidak dibatasi untuk tetap melekat pada atom tetangga tertentu atau untuk mempertahankan daerah hibridisasi atau nomor koordinasi tertentu. Dalam perkembangannya model potensial Tersoff lebih banyak digunakan dalam sistem yang mengandung silikon, karbon, germanium, oksigen, atau hidrogen, serta sistem heterogen yang mengandung berbagai kombinasi spesies atom-atom ini (Fehske, Schneider, & Weibe, 2008).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan tersebut, diperoleh rumusan masalah sebagai berikut:

a) Bagaimana memodelkan adsorpsi atom O pada permukaan Fe(110) dengan metode dinamika molekuler?
b) Bagaimana pengaruh suhu reaksi HNO_3 dan Fe terhadap energi adsorpsi atom O pada permukaan Fe(110)?

1.3 Tujuan

Berdasarkan rumusan masalah tersebut, maka tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

a) Mendapatkan model adsorpsi atom O terhadap atom Fe(110) dengan metode dinamika molekuler.
b) Mengetahui pengaruh suhu reaksi HNO_3 dan Fe terhadap energi adsorpsi atom O pada permukaan Fe(110).

1.4 Batasan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah, maka batasan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

a) Penelitian menggunakan komputer dengan software LAMMPS
b) Proses adsorpsi atom O pada permukaan Fe(110) yang memiliki struktur BCC

c) Potensial interatomik yang digunakan adalah model potensial Tersoff.
d) Pemodelan dilakukan berdasarkan reaksi antara Fe and O yang merupakan hasil akhir reaksi redoks pengkaratan Fe akibat HNO_3
e) Ikatan yang terlepas atau terurai pada reaksi Fe+HNO_3 dapat diabaikan untuk menyederhanakan pemodelan
f) Variasi suhu yang digunakan adalah 293K, 313K, dan 333K
g) pH HNO_3 tidak ditetapkan karena molaritas dari HNO_3 tidak digunakan sebagai acuan.
h) Posisi atom O di atas Fe (110) ditetapkan sebesar 1 Å dan 1,15 Å sesuai dengan referensi dari Blonski (Blonski, Kiejna, & Hafner, 2005)

1.5 Sistematika Laporan

Laporan tugas akhir ini disusun dalam lima bab yitu sebagai berikut :

Bab I Pendahuluan

Bab ini menjelaskan latar belakang penelitian, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika laporan.

Bab II Tinjauan Pustaka dan Dasar Teori

Bab ini menjelaskan landasan teori yang digunakan dalam penelitian, yaitu adsorpsi oksigen, reaksi redoks, dasar-dasar dinamika molekul, dan Potensial medan gaya.

Bab III Metodologi Penelitian

Bab ini membahas mengenai peralatan yang dibutuhkan dalam simulasi dan prosedur pelaksanaan simulasi.

Bab IV Hasil dan Pembahasan

Bab ini memberikan hasil uji coba simulasi dinamika molekul yang telah dilakukan pada bab III untuk melihat kesesuaian spesifikasi metode yang digunakan sehingga dapat dianalisa hasil yang telah diperoleh.

Bab V Kesimpulan dan Saran

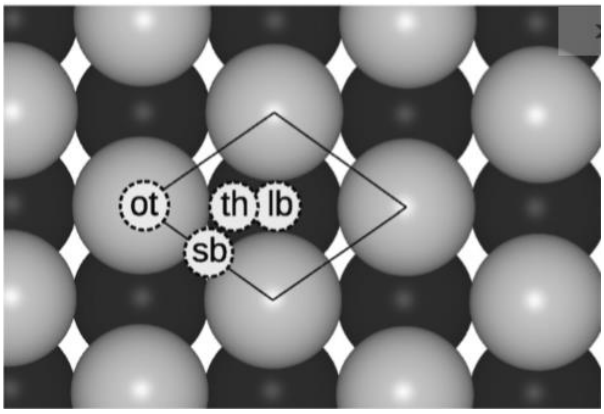
Bab ini memberikan kesimpulan dari hasil perancangan program yang telah dilakukan dan juga memberikan saran-saran untuk penelitian selanjutnya.

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Adsorpsi Oksigen

Adsorpsi merupakan fenomena fisik yang terjadi saat molekul-molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan. Adsorpsi adalah proses dimana suatu substansi terlarut yang awalnya menyebar menjadi menggumpal dan terikat di permukaan zat penyerap (adsorben). Pada adsorpsi ada yang disebut adsorben dan adsorbat. Adsorben adalah zat penyerap, sedangkan adsorbat adalah zat yang diserap (Yang, 2003). Adsorben merupakan zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida. Adsorben biasanya menggunakan bahan-bahan yang memiliki pori-pori sehingga proses adsorpsi terjadi di pori-pori atau pada posisi-posisi tertentu di dalam partikel tersebut. Pada umumnya pori-pori yang terdapat di adsorben biasanya sangat kecil, sehingga luas permukaan dalam menjadi lebih besar daripada permukaan luar. Pemisahan terjadi karena perbedaan bobot molekul atau karena perbedaan polaritas yang menyebabkan sebagian molekul melekat pada permukaan tersebut lebih erat daripada molekul lainya (Jakubov, Kabanova, & Serpinsky, 1981).

Dalam proses adsorpsi atom oksigen pada permukaan logam Fe(110), atom oksigen dapat terikat di salah satu posisi dari empat posisi yang terdapat pada permukaan Fe(110). Keempat posisi tersebut adalah : *long bridge (lb), short bridge (sb), on-top (ot),* dan *pseudo three-fold hollow (th),* ditunjukkan oleh gambar 2.1



Gambar 2. 1 Penampakan atas permukaan Fe(110) menunjukkan posisi yang memungkinkan O teradsorpsi (Ossowski & Kiejna, 2015)

2.1.1 Mekanisme Adsorpsi

Atom dalam fase padat memiliki mobilitas yang jauh lebih kecil dibanding dengan atom dalam fase cair atau gas. Karena itu, struktur kristal dalam padatan cenderung lebih kaku dan variasi pergerakan atom relatif permanen. Proses adsorpsi dapat berlangsung jika padatan atau molekul gas atau cair dikontakkan dengan molekul-molekul adsorbat. Pada saat kontak terjadi gaya kohesif atau gaya hidrostatik dan gaya ikatan hidrogen yang bekerja diantara molekul seluruh material. Gaya-gaya yang tidak seimbang menyebabkan perubahan-perubahan konsentrasi molekul pada interface solid/fluida. Molekul fluida yang diserap tetapi tidak terakumulasi/melekat ke permukaan adsorben disebut adsorptif sedangkan yang terakumulasi/melekat disebut adsorbat (Crawford & Quinn, 2017). Proses adsorpsi menunjukan dimana molekul akan meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan zat adsorben akibat rekasi kimia dan fisika. Proses adsorpsi tergantung pada sifat zat padat yang mengadsorpsi, sifat antar molekul yang diserap, konsentrasi, suhu dan lain-lain (Jakubov, Kabanova, & Serpinsky, 1981).

Untuk menghitung besar kinetik adsorpsi dapat menggunakan hukum kedua Fick mengenai difusi permukaan

$$\frac{\partial q}{\partial t} = div\ D(q)\ grad\ q \qquad (2.\ 1)$$

Dimana nilai $D(q)$, diffusi permukaan pada fase q, perlu dicari terlebih dahulu. Diffusi permukaan dapat terjadi ketika molekul yang saling berdekatan melompat ke posisi yang berbeda akibat adanya perbedaan besar energi adsorpsi (Gilliland,

1974). Sehingga difusi permukaan dapat dirumuskan sebagai fungsi energi aktivasi E_{ACT} dalam mekanisme adsorpsi, yang dituliskan sebagai berikut:

$$D = \frac{1}{2} v\lambda^2 exp\left(-\frac{E_{ACT}}{\bar{R}T}\right) = D_0 exp\left(-\frac{E_{ACT}}{\bar{R}T}\right) \quad (2.\ 2)$$

Gilliland mengasumsikan bahwa E_{ACT} sebanding dengan E_{ADS}. Dimana E_{ADS} adalah nilai energi ikat dari proses adsorpsi.

$$E_{ACT} = \alpha E_{ADS} \quad (2.\ 3)$$

Jika dihubungkan antara energi adsorpsi E_{ADS} dan permukaan, *loading*, dari fase q yang teradsorpsi, dapat diketahui fungsi $D(q)$ dengan mengikuti persamaan (2.2) dan (2.3) yaitu :

$$D(q) = D_0 exp\left(-\frac{\alpha E_{ADS}(q)}{\bar{R}T}\right) \quad (2.\ 4)$$

Untuk nilai $E_{ADS}(q)$ dapat dihitung dari isotermik adsorpsi menggunakan teori adsorpsi pada permukaan heterogen. Dengan persamaan umum isotermik adalah (Jaroniec, 1983):

$$q_{HET}(c) = \int_{\Delta} q_{HOM}(E_{ADS}, c) F(E_{ADS}) dE_{ADS} \quad (2.\ 5)$$

dimana, q_{HOM} adalah lokal isotermik adsorpsi untuk permukaan homogen dengan energi adsorpsi adalah E_{ADS}, q_{HET} adalah jumlah total adsorbat di permukaan heterogen, c adalah konsentrasi fase *bulk*, dan Δ adalah rentang integrasi dari E_{ADS}. Dengan konsep yang lebih sederhana dari pendekatan kondensasi isotermik lokal (Cerofolini, 1974), dapat dinyatakan sebagai fungsi langkah:

$$q_{HOM}(E_{ADS}, c) = \begin{cases} 0, & untuk\ c < c^*(E_{ADS}) \\ q_{HOM,} & untuk\ c \geq c^*(E_{ADS}) \end{cases} \quad (2.\ 6)$$

dimana c^* adalah konsentrasi kondensasi. Diasumsikan pada konsentrasi ini semua sisi adsorpsi terisi jika, energinya melebihi $E_{ADS}(\ c^*)$, atau sebaliknya. Untuk meminimalkan perbedaan antara fungsi langkah yang diberikan, persamaan (2.6), dan isoterm Langmuir yang berlaku, persamaan (2.5), untuk adsorpsi pada permukaan homogen, persamaan berikut dapat diturunkan:

$$c^* = c_0 exp\left(-\frac{E_{ADS}}{\bar{R}T}\right) \quad (2.\ 7)$$

dimana, c_0 adalah konsentrasi saat energi adsorpsi minimal. Pada adsorpsi fase gas nilai c_0 berada pada kondisi tekanan saturasi, P_S. Pada adsorpsi fase cair nilai c_0, dapat diganti dengan konsentrasi kelarutan, c_S.

Berdasarkan persamaan (2.6) dan (2.7) adsorpsi isotermal dapat dinyatakan dalam persamaan (Seidel & Carl, 1989):

$$q[c^*(E_{ADS})] \tag{2. 8}$$

2.1.2 Jenis Adsorpsi

Berdasarkan interaksi molekul antar-permukaan adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibagi menjadi dua yaitu, adsorpsi kimia dan adsorpsi fisika.

2.1.2.1 Adsorpsi Kimia

Adsorpsi kimia terjadi karena adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben dimana terbentuk ikatan kovalen dengan ion. Gaya ikat adsorpsi ini bervariasi tergantung pada zat yang bereaksi. Adsorpsi jenis ini bersifat tidak reversible dan hanya dapat membentuk lapisan tunggal (monolayer). Umumnya adsorpsi ini terjadi pada suhu tinggi di atas suhu kritis adsorbat, sehingga panas adsorpsi yang dilepaskan juga tinggi, yaitu sekitar 10-100 kkal/gr-mol. Untuk dapat terjadinya peristiwa desorpsi dibutuhkan energi lebih tinggi untuk memutuskan ikatan yang terjadi antara adsorbat dengan adsorben. Energi aktivasi pada adsorpsi kimia berkisar antara 10 – 60 kkal/gr-mol. (Keller & Staudt, 2005)

2.1.2.2 Adsorpsi Fisika

Adsorpsi fisika terjadi bila gaya intermolekular lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Gaya ini disebut gaya van der Waals. Hal ini menyebabkan adsorbat dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben. Gaya antar molekul adalah gaya tarik antara molekul-molekul fluida dengan permukaan padat, sedangkan gaya intermolekular adalah gaya tarik antar molekul-molekul fluida itu sendiri.

Adsorpsi ini berlangsung cepat, dapat membentuk lapisan jamak (*multilayer*), dan dapat bereaksi balik (*reversible*), karena energi yang dibutuhkan relatif rendah. Energi aktivasi untuk terjadinya adsorpsi fisika biasanya adalah tidak lebih dari 1

kkal/gr-mol, sehingga gaya yang terjadi pada adsorpsi fisika termasuk lemah. Adsorpsi fisika dapat berlangsung di bawah suhu kritis adsorbat yang relatif rendah sehingga panas adsorpsi yang dilepaskan juga rendah yaitu sekitar 5 – 10 kkal/gr-mol gas, lebih rendah dari panas adsorpsi kimia. Perbedaan adsorpsi kimia dan fisika dapat dilihat pada tabel 2.1.

Tabel 2. 1 Perbedaan jenis adsorpsi (Keller & Staudt, 2005)

Adsorpsi Kimia	**Adsorpsi Fisika**
Entalpi adsorpsi besar (antara 10-400 kJ/mol)	Entalpi adsorpsi kecil (biasanya kurang dari 10 kJ/mol)
Monolayer	Multilayer
Umumnya terjadi pada suhu tinggi	Terjadi pada suhu dibawah titik didih adsorbat
Proses adsorpsi terjadi bila sistem memiliki energi aktivasi besar (berkisar antara 10 – 60 kkal/gr-mol)	Energi aktivasi sangat rendah (tidak lebih dari 1 kkal/gr-mol)

2.1.3 Faktor yang Mempengaruhi Proses Adsorpsi

Dalam proses adsorpsi banyak faktor yang dapat mempengaruhi laju proses adsorpsi dan banyaknya adsorbat yang dapat diserap. Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi sebagai berikut:

a. Karakteristik Adsorben

Karakteristik adsorben yang mempengaruhi laju adsorpsi adalah ukuran dan luas permukaan partikel. Semakin kecil adsorben maka laju adsorpsi akan semakin cepat, sementara semakin luas permukaan adsorben maka jumlah partikel adsorbat yang diserap akan semakin banyak.

b. Kelarutan Adsorbat

Proses adsorpsi terjadi saat adsorbat terpisah dari larutan dan menempel di permukaan adsorben. Partikel adsorbat yang terlarut memiliki afinitas yang kuat. Tetapi ada pengecualian, beberapa senyawa yang sedikit larut sulit

untuk diserap, sedangkan ada beberapa senyawa yang sangat larut namun mudah untuk diserap

c. Ukuran Pori Adsorben

Ukuran pori merupakan salah satu faktor penting dalam proses adsorpsi, karena senyawa adsorbat harus masuk ke dalam pori adsorben. Proses adsorpsi akan lancar apabila ukuran pori dari adsorben cukup besar untuk dapat memasukan adsorbat ke dalam pori adsorben. Partikel yang lebih besar akan menghalangi partikel kecil untuk dapat masuk ke dalam pori adsorben. Akan tetapi gerakan konstan dari partikel adsorbat dapat mencegah terjadinya penyumbatan. Gerakan partikel kecil yang cepat membuat partikel adsorbat yang lebih kecil akan terdifusi lebih cepat ke dalam pori.

d. Agitasi

Agitasi adalah keadaan bergolak atau bisa disebut turbulen. Laju proses adsorpsi dikendalikan oleh difusi lapisan dan difusi pori, tergantung pada keadaan larutan, tenang atau bergolak/turbulen.

e. pH

pH memiliki pengaruh yang besar terhadap tingkat proses adsorpsi, disebabkan ion hidrogen dapat menyerap dengan kuat, selain itu pH juga dapat mempengaruhi ionisasi. Senyawa organik asam lebih mudah diadsorpsi pada suasana pH rendah, sedangkan senyawa organik basa lebih mudah diadsorpsi pada suasana pH tinggi. Nilai optimum pH bisa ditentukan dengan melakukan pengujian di laboratorium.

f. Suhu

Suhu dapat mempengaruhi laju adsorpsi. Laju adsorpsi akan meningkat dengan meningkatnya suhu, begitu pula sebaliknya. Proses adsorpsi merupakan proses eksotermik, maka derajat adsorpsi akan meningkat saat suhu rendah dan turun pada suhu tinggi.

2.1.4 Kesetimbangan Adsorpsi

Pada sistem adsorbat-adsorben, jumlah adsorbat yang terserap pada kondisi equilibrum adalah merupakan fungsi dari tekanan dan suhu (Bansal & Goyal, 2005);

$$\frac{x}{m} = f(p, T) \qquad (2.\ 9)$$

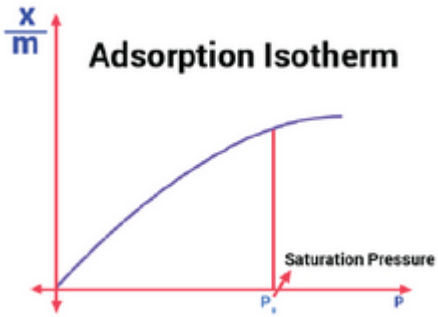
Dimana, *x/m* adalah jumlah adsorbat yang terserap per unit massa adsorben pada tekanan equilibrium dan pada suhu adsorpsi.

Adsorpsi equilibrium didekati dalam tiga cara, yaitu :

2.1.4.1 Adsorpsi Isotermal

Pada adsorpsi isotermal, suhu adsorpsi dijaga konstan dengan demikian x/*m* tergantung pada tekanan equilibrium sehingga jumlah adsorbat yang terserap adalah (Bansal & Goyal, 2005):

$$\frac{x}{m} = f(p) \qquad [T\text{=}konstan] \qquad (2.\ 10)$$

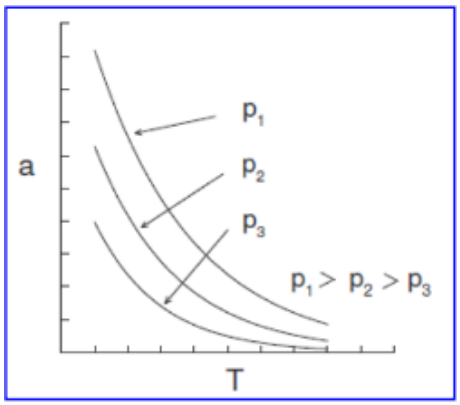


Gambar 2. 2 Grafik data adsorpsi isotermal (Toppr, 2020)

2.1.4.2 Adsorpsi Isobar

Pada adsorpsi isobar, tekanan adsorpsi dijaga konstan dan suhu adsorpsi divariasikan dengan demikian $\frac{x}{m}$ adalah (Bansal & Goyal, 2005)

$$\frac{x}{m} = f(T) \qquad [p = konstan] \qquad (2.\ 11)$$

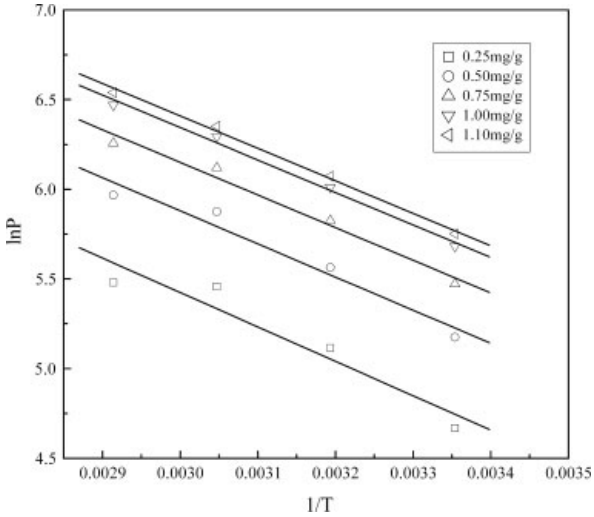


Gambar 2. 3 Grafik data adsorpsi isobar (Targetjee, 2019)

2.1.4.3 Adsorpsi Isoterik

Pada adsorpsi isosterik dimana jumlah adsorbat yang terserap per unit massa adsorben adalah konstan dan suhu divariasikan sehingga tekanan menjadi fungsi yang sangat esensial untuk menjaga *x/m* tetap konstan (Bansal & Goyal, 2005):

$$p = f(T) \qquad \left[\frac{x}{m} = konstan\right] \tag{2. 12}$$



Gambar 2. 4 Grafik data adsorpsi isoterik (Yu & Tang, 2009)

2.1.5 Energi Adsorpsi

Energi adsorpsi dapat didefinisikan sebagai energi yang berkurang saat dua material digabungkan pada proses adsorpsi, dimana atom, ion, atau molekul (adsorbat) melekat pada permukaan zat padat (adsorben)

Besar energi adsorpsi, E_{ads}, dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut

$$E_{ads} = E_{system} - (E_{adsorbent} + E_{adsorbat}) \tag{2. 13}$$

dimana, E_{system} adalah total energi pada sistem adsorpsi antara adsorbat dan permukaan adsorben, $E_{adsorbent}$ adalah total energi di permukaan adsorben, dan $E_{adsorbat}$ adalah total energi dari adsorbat terisolasi di fase gas. Sedangkan hubungan antara energi adsorpsi dan energi ikat (*binding energy*) dapat dinyatakan dalam persamaan (Yu M. E., 2019).

$$E_{binding} = -E_{ads} \tag{2. 14}$$

2.2 Korosi

Pengertian korosi secara umum adalah proses rusaknya benda-benda logam yang disebabkan oleh pengaruh lingkungan (Jones, 1996) baik melalui proses fisika maupun proses kimia (Kaesche, 2003). Kerusakan atau degradasi logam disebabkan akibat terjadinya reaksi redoks antara suatu logam dengan berbagai zat di lingkungannya yang menghasilkan senyawa-senyawa yang tidak dikehendaki. Dalam bahasa sehari-hari korosi disebut perkaratan. Contoh korosi yang paling lazim adalah perkaratan besi (Patil & Sharma, 2011). Besi bisa mengalami korosi jika bersentuhan dengan senyawa asam, air, dan mengalami perubahan suhu dalam jangka waktu yang cukup lama dan secara terus menerus.

Karat logam umumnya adalah berupa oksida atau karbonat. Rumus kimia karat besi adalah $Fe_2O_3.nH_2O$, suatu zat padat yang berwarna coklat-merah. Proses terjadinya korosi merupakan proses elektrokimia. Elektrokimia adalah proses terjadinya reaksi redoks (reduksi oksidasi) secara spontan.

Anode : $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ $E^0 = +0{,}44\ V$

Katode: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$ $E^0 = +0{,}40\ V$

---------- +

Reaksi sel : $2Fe(s) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 4OH^-(aq)$ $E^0 = +0{,}84\ V$

Ion Fe^{2+} tersebut kemudian mengalami oksidasi lebih lanjut dengan reaksi :

$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + (4 + 2n)H_2O(l) \rightarrow 2Fe_2O_3.nH_2O + 8H^+(aq)$

Korosi besi realatif cepat terjadi dan berlangsung terus, sebab lapisan senyawa besi (III) oksida yang terjadi bersifat porous sehingga mudah ditembus oleh udara maupun air (Jones, 1996).

2.2.1 Faktor yang Mempengaruhi Korosi

Terjadinya korosi bisa berlangsung secara cepat maupun lambat. Hal itu dipengaruhi oleh faktor-faktor berikut.

a. Faktor Gas Terlarut

Oksigen (O_2), adanya oksigen yang terlarut dapat menyebabkan korosi pada logam, seperti laju korosi pada mild stell alloys akan bertambah seiring dengan

meningkatnya kandungan oksigen. Reaksi korosi pada besi umumnya disebabkan oleh adanya kelarutan oksigen, yang ditunjukkan oleh reaksi berikut :

Reaksi anoda : $Fe \rightarrow Fe^{2-} + 2e$

Reaksi katoda : $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow OH^-$

Nitrogen monoksida (NO), ketika gas nitrogen monoksida bereaksi dengan oksigen di udara akan menghasilkan gas NO_2 atau nitrogen dioksida. Jika NO_2 bercampur dengan uap air hasil pembakaran maka akan terbentuk asam nitrat (HNO_3) dengan fasa cair yang bersifat korosif. Jenis korosi yang biasa terjadi akibat cairan asam nitrat ini berupa korosi uniform atau korosi merata (Takeuchi & Whillock, 2002). Secara umum reaksi yang terjadi adalah :

$$2NO\ (g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

$$3NO_2(g) + H_2O(aq) \rightarrow 2HNO_3 + NO(g)$$

Sisa gas NO pada reaksi ini selanjutnya di *recycle* kembali menjadi HNO_3 (Sulcius, 2015).

$$Fe(s) + 2HNO_3 \rightarrow Fe(NO_2)_2 + 3H_2(g)$$

Dimana bila terjadi reaksi lebih lanjut dengan gas hidrogen akan menghasilkan reaksi sebagai berikut :

$$Fe(NO_2)_2 + 3H_2\ (g) \rightarrow FeO + 2NO_2(l) + H_2O(l)$$

(Fujihara, 1926)

b. Faktor Suhu

Penambahan suhu pada umumnya menambah laju korosi, walaupun kenyataannya kelarutan oksigen berkurang dengan meningkatnya suhu (Roberge, 1999). Apabila logam berada pada suhu yang tidak uniform, maka akan besar kemungkinan terbentuk korosi (Patil & Sharma, 2011).

c. Faktor pH

pH netral adalah 7, sedangkan pH < 7 bersifat asam dan korosif, sedangkan untuk pH > 7 bersifat basa juga korosif. Tetapi untuk besi, laju korosi rendah pada pH antara 7 sampai 13. Laju korosi akan meningkat pada pH < 7 dan pada pH > 13 (Al-Ameer, 2011).

2.3 Reaksi Asam Nitrat dan Logam

Sebagai sebuah oksidator yang kuat, asam nitrat bereaksi dengan hebat dengan sebagian besar bahan-bahan organik dan reaksinya dapat bersifat eksplosif. Produk akhirnya bisa bervariasi tergantung pada konsentrasi asam, suhu, serta reduktor. Reaksi dapat terjadi dengan semua logam kecuali deret logam mulia dan paduan tertentu. Karakteristik ini membuat asam nitrat menjadi agen yang umumnya digunakan dalam uji asam.

Pada saat asan nitrat (HNO_3) bereaksi dengan besi (Fe) maka, akan terjadi reaksi oksidasi-reduksi (redoks) seperti berikut :

$$Fe\ (s) + 2HNO_3 \rightarrow Fe(NO_2)_2 + 3H_2\ (g)$$

$$Fe(NO_2)_2 + 3H_2\ (g) \rightarrow FeO + 2NO_2(l) + H_2O(l)$$

(Fujihara, 1926)

Reduksi : $6N + 6e^- \rightarrow 6N$

Oksidasi : $6Fe - 6e^- \rightarrow 2Fe$ (Chemeuations, 2020)

2.4 Titik Embun Gas Nitrat (*Nitric Dew Point*)

Nitrat merupakan salah satu unsur yang terdapat di udara, khususnya udara di lingkungan pabrik yang menggunakan bahan bakar fosil dalam melakukan produksi. Adanya kandungan NOx dari hasil pembakaran coal, terlebih khusus nitrogen dioksida atau NO_2 dapat menghasilkan asam nitrat atau HNO_3 yang ditunjukkan oleh reaksi :

$$NO_2 + H_2O = HNO_3$$

Dari hasil pembakaran bahan bakar, sebagian nitrogen yang dilepaskan akan teroksidasi menjadi menjadi gas nitrogen monoksida (NO) atau nitrogen oksida (NO_2) yang mana ketika gas ini bereaksi dengan uap air dapat membentuk asam nitrat (HNO_3).

Dew point Asam Nitrat dapat dikalkulasi melalui persamaan berikut ini (Ganapathy, 1994) (Verhoff & Banchero, 1974) :

$$\frac{1000}{T_{dew}} = 3{,}6614 - 0{,}1446\ ln(p_{H_2O}) - 0{,}0827\ ln(p_{HNO_3}) + 0{,}00269\ \ln(p_{H_2O})\ ln(p_{HNO_3}) \quad (2.\ 15)$$

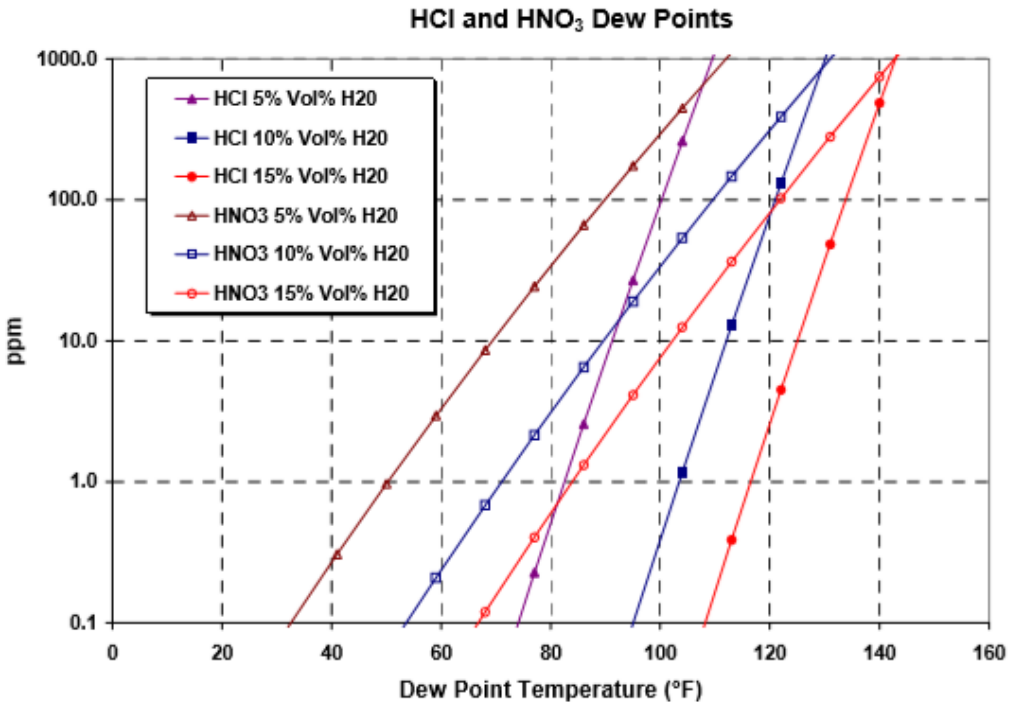
dengan,

T_D = Temperatur *Dew Point* (K)

pH_2O = Fraksi Mol H_2O, equivalen dengan tekanan parsial (dalam atm) dengan pencampuran gas pada tekanan atmosfir standar (101, 325 kPa)

$pHNO_3$ = Fraksi Mol HNO_3, equivalen dengan tekanan parsial (dalam atm) dengan pencampuran gas pada tekanan atmosfir standar (101, 325 kPa) (kg/m^3)

Grafik titik embun dari asam nitrat ditunjukkan oleh gambar 2.5



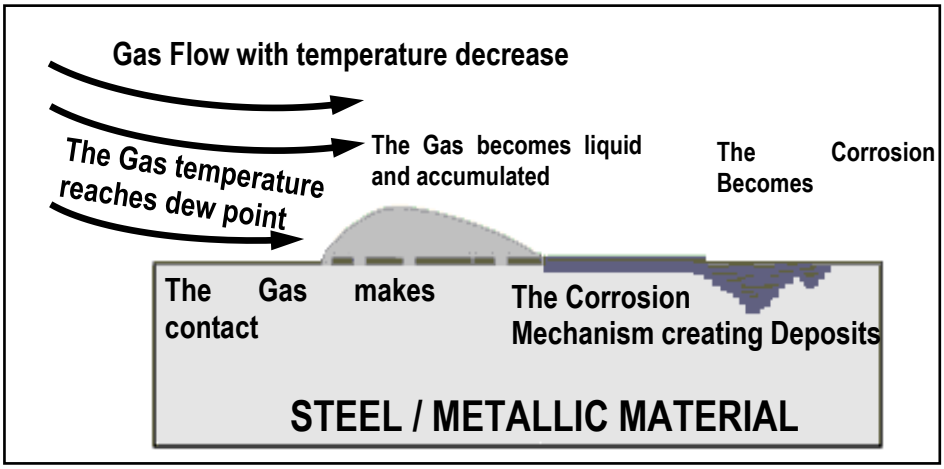
Gambar 2. 5 Suhu titik embun asam hidroklorik dan asam nitrat (Levy, Bilirgen, Kessen, & Hazell, 2011)

Berdasarkan grafik tersebut pada saat asam nitrat berada pada konsentrasi tinggi, akan memiliki suhu titik embun mulai dari 68°F (20°C) pada 0,1 ppm hingga 140°F (60°C) pada konsentrasi mendekati 1000 ppm.

2.4.1 Pengaruh Suhu *Dew Point* Terhadap Proses Korosi

Proses korosi akibat *dew point* dimulai dari mengalirnya gas dengan temperatur tinggi pada suatu sistem. Pada kondisi tertentu, seiring dengan pengaruh bentuk geometri, misalkan melalui belokan atau pembagian saluran serta faktor perpindahan panas, maka temperatur gas akan mengalami penurunan (Tandiayu, 2019). Akibat adanya penurunan suhu gas tersebut, maka akan terjadi perubahan

fasa zat dari gas menjadi cair, atau mengembun, nilai suhu yang mengindikasikan dimulainya proses perubahan fasa ini disebut dengan suhu *dew point*. Proses pengembunan menyebabkan cairan embun menempel pada permukaan logam. Cairan embun yang menempel akan bereaksi dengan gas NOx yang merupakan gas hasil pembakaran batubara dan akan membentuk senyawa asam nitrat, HNO_3, yang tentunya memiliki ion-ion sebagai agen sumber pembentukan proses galvanisasi katodik yang akan bermuara pada terjadinya korosi.



Gambar 2. 6 Mekanisme terbentuknya korosi *dew point* (Tandiayu, 2019)

2.5 Dinamika Molekuler

Dinamika molekuler merupakan suatu metode pemodelan dan simulasi untuk menyelidiki struktur dari zat padat, cair dan gas. Umumnya dinamika molekuler menggunakan persamaan hukum Newton dan mekanika klasik. Dinamika molekuler pertama kali diperkenalkan oleh Alder dan Wainwrigh ada akhir tahun 1950-an. Metode ini digunakan untuk mempelajari interaksi pada bola keras. Dari studi tersebut mereka mempelajari mengenai sifat sebuah cairan sederhana.

Dinamika molekuler mengamati molekul-molekul (atau atom-atom) dalam suatu sistem tertutup, dimana jumlah materi (molekul) dalam sistem tidak berubah. Simulasi dinamika molekuler mengacu pada sistem *multi-body* yang terdiri atas inti atom dan elektron-elektron yang saling terhubung mengikuti persamaan gerak Newton. Gaya dari tiap partikel dalam sistem pada suatu waktu kemudian dianalisis dan dari hasil tersebut keadaan dari gerak partikel ditentukan, kemudian dapat dihitung struktur dan sifat dari sistem tersebut (Gai & Guo, 2014). Konversi dari

skala mikroskopik ke dalam skala makroskopik yang berupa tekanan, energi, kapasitas panas dan lain-lain membutuhkan pendekatan statistika mekanik.

Tujuan pertama simulasi dinamika molekuler adalah menghasilkan lintasan molekul-molekul sepanjang suatu jangka waktu terhingga. Pada setiap waktu, molekul-molekul dalam simulasi memiliki posisi dan momentum tertentu untuk masing-masing sumbu koordinat. Untuk N molekul dalam ruang 3 dimensi, terdapat ruang posisi berdimensi 3N dan ruang momentum berdimensi 3N, sehingga terbentuk ruang fasa berdimensi 6N. Suatu konfigurasi posisi dan momentum molekul-molekul dapat diartikan sebagai koordinat dalam ruang fasa tersebut.

2.5.1 Mekanika Klasik

Dalam dinamika molekuler digunakan ketiga Hukum Newton :

a. Suatu partikel akan tetap diam atau bergerak dengan kecepatan tetap kecuali jika menerima gaya-gaya eksternal dengan resultan tidak sama dengan nol.

b. Jika Partikel dengan massa m menerima gaya $\vec{F}$, maka partikel tersebut mengalami percepatan sebesar :

$$a = \frac{\vec{F}}{m} \tag{2. 16}$$

c. Jika partikel *i* memberikan gaya pada partikel *j* sebesar $\overrightarrow{F_{ij}}$, maka partikel *j* memberikan gaya pada partikel *i* sebesar $-\overrightarrow{F_{ij}}$,

Hukum Newton ini memberikan konsekuensi hukum kekekalan momentum. Dalam suatu sistem terisolasi, momentum masing-masing molekul dapat berubah-ubah akibat interaksi satu sama lain, namun momentum total tidak akan berubah. Momentum total sistem dapat diamati untuk memeriksa kebenaran simulasi ensemble mikrokanonikal

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_i p_i\right) = \frac{d}{dt}\left(\sum_i m_i v_i\right) = 0 \tag{2. 17}$$

Dimana m_i adalah massa molekul dan p_i adalah momentum molekul.

2.5.2 Mekanika Statistik

Mekanika statistik atau termodinamika statistik dibutuhkan untuk mengkonversi informasi pada skala atomik menjadi informasi pada skala makroskopik. Dalam mekanika statistika terdapat beberapa ensembel yang diperlukan untuk menentukan kedaan dari sistem dinamika molekuler.

2.5.2.1 Ensemble dalam Mekanika Statistik

Suatu ensemble adalah koleksi dari keadaan sistem yang mungkin yang memiliki keadaan mikroskopis berbeda tetapi memiliki keadaan makroskopis sama (Stote, Dejaegere, Kuznetsov, & Falquet, 1999) .Contohnya adalah sistem dengan konfigurasi posisi atau momentum yang berbeda namun memiliki suhu yang sama. Beberapa ensemble yang sering digunakan dalam dinamika molekul adalah ensemble mikrokanonikal, ensemble kanonikal dan ensemble isobarik-isotermal.

a) Ensemble Mikrokanonikal (N,V,E)

Ensemble mikrokanonikal adalah ensemble yang memiliki karakteristik jumlah molekul (N) dan volume (V) yang tidak berubah serta energi total (E) yang konstan. Ensemble ini diperoleh dari sistem yang terisolasi sehingga tidak ada interaksi sistem dengan lingkungan. Dengan demikian energi tidak dapat keluar dan masuk ke sistem dan energi total memiliki harga konstan. Ensemble ini biasa dinamakan ensemble (N, V, E). Ensemble mikrokanonikal adalah ensemble yang paling sederhana untuk simulasi dinamika molekul, namun kurang praktis melakukan simulasi keadaan eksperimen dalam laboratorium. Ini disebabkan energi total sistem sulit dipertahankan konstan dalam eksperimen.

Persamaan entropi sistem pada ensemble mikrokanonikal ini dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \left\{ \frac{1}{\Omega(E)} \ln \frac{1}{\Omega(E)} \right\} = k_B \ln\big(\Omega(E)\big) \qquad (2.\ 18)$$

Dimana $\Omega(E)$ adalah jumlah keadaan mikrostate yang menyatakan nilai energi pada sistem. S adalah entropi sistem, dan k_B adalah konstanta Boltzmann (1,38066 $\times$ 10^{-23} J/K).

b) Ensemble Kanonikal (N,V,T)

Ensemble kanonikal adalah ensemble dengan keadaan makroskopis suhu yang tetap. Selain itu jumlah molekul N dan volume tidak berubah, maka dinamakan ensemble (T, V, N). Dalam laboratorium, suhu sistem lebih mudah dikendalikan daripada energi total sistem, maka eksperimen sering dilakukan pada suhu konstan. Ensemble kanonikal mendekati keadaan eksperimen pada suhu konstan.

Pada ensembel kanonikal energi perlu berfluktuasi untuk menghasilkan distribusi Boltzmann yang dinyatakan dalam persamaan:

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{exp(-E_i/k_BT)}{\sum_i^{i_{maks}} exp(-E_i/k_BT)} \qquad (2.\ 19)$$

Dimana E_i adalah energi i dari mikrostate ke sistem.

c) Ensemble Isobarik-Termal

Dinamika molekul juga dapat dilakukan dengan mempertahankan tekanan dan suhu sistem pada harga yang konstan. Tekanan dan suhu adalah sifat makroskopis yang mudah dikendalikan dalam eksperimen. Dalam ensemble isobarik-isotermal, volume sistem dapat berubah atau menjadi suatu variabel. Jumlah molekul tidak berubah, maka ensemble ini juga dinamakan ensemble (N,P,T). Untuk distribusi Boltzmann pada ensemble Isobarik-Termal dinyatakan dalam persamaan berikut :

$$\frac{n_i}{N} = \frac{exp\left((-E_i - PV_i)/k_BT\right)}{\sum_i^{i_{maks}} exp\left((-E_i - PV_i)/k_BT\right)} \qquad (2.\ 20)$$

2.5.3 Contoh Properti Fisika dari Material yang Dapat Dihitung dari Hasil Simulasi Dinamika Molekuler

Adapun properti fisika dari material yang dapat dihitung dari hasil simulasi dinamika molekur antara lain:

2.5.3.1 Suhu

Suhu adalah suatu skala dari energi kinetik molekul-molekul penyusunnya. Untuk tiga dimensi, hubungan antara energi kinetik dengan suhu dinyatakan oleh

$$K = \frac{3}{2} N k_b T \qquad (2.\ 21)$$

Atau

$$T = \frac{2\,K}{3Nk_b} \qquad (2.\ 22)$$

di mana K adalah energi kinetik total sistem, N adalah jumlah molekul sistem, k_b adalah konstanta Boltzmann dan T adalah suhu.

2.5.3.2 Tekanan

Tekanan didefinisikan sebagai gaya yang bekerja tegak lurus terhadap suatu satuan luas.

$$P_x = \frac{F_x}{A} \qquad (2.\ 23)$$

Dengan menggunakan hukum Newton kedua,

$$P_x = \frac{1}{A}\frac{d(mv_x)}{dt} \qquad (2.\ 24)$$

Maka tekanan adalah suatu fluks momentum atau momentum yang menembus suatu satuan luas dalam suatu satuan waktu (Heile, 1992).Menurut termodinamika statistik, ini terdiri dari dua bagian yaitu :

a. P_m, adalah fluks momentum akibat molekul yang menembus suatu permukaan luas selama dt.

$$\langle P_m \rangle = \frac{2N}{3V}(K) \qquad (2.\ 25)$$

b. P_t, adalah fluks momentum akibat gaya yang bekerja antara dua molekul yang berada pada sisi yang berbeda dari permukaan luas.

$$\langle P_f \rangle = \frac{1}{3V}\left(\sum_i \sum_j F_{ij}\overline{R_{ij}}\right) \qquad (2.\ 26)$$

2.5.3.3 Mean Square Displacement (MSD)

Mean square displacement (MSD) dapat diartikan sebagai besar jarak rata-rata yang dilalui oleh molekul, yang didefinisikan dalam persamaan

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(r_i(t) - r_i(t=0)\right)^2 \qquad (2.\ 27)$$

Dalam persamaan ini, $r_i(t) - r_i(t=0)$ adalah jarak (vektor) yang ditempuh oleh molekul *i* selama beberapa interval waktu (t).

2.5.4 Model Interaksi Antar Molekul

Model interaksi antar molekul yang diperlukan adalah hukum gaya antar molekul, yang ekivalen dengan fungsi energi potensial antar molekul. Pemilihan fungsi energi potensial harus dilakukan sebelum simulasi apa pun dapat dikerjakan.

Pemilihan model interaksi antar molekul sangat menentukan kebenaran simulasi dari sudut pandang fisika. Elektron diwakili oleh paket gelombang Gaussian, dan inti atom diwakili oleh muatan titik. Baik elektron maupun inti atom keduanya bergerak, dan disamping itu ukuran elektron dapat tumbuh ataupun menyusust seiring dengan waktu. Elektron dan inti berinteraksi melalui potensial efektif yang mencakup gaya tolak-menolak antar elektron akibat prinsip pengecualian Pauli; energi kinetik untuk masing-masing elektron berasal dari prinsip ketidakpastian Heisenberg; dan elektrostatik.

Model interaksi itu harus memenuhi dua buah kriteria. Pertama, molekul-molekul harus mampu menahan tekanan pasangan molekul yang saling berinteraksi. Ini dapat diartikan bahwa ada gaya tolak-menolak antar molekul. Kedua, molekul-molekul itu harus saling mengikat, atau ada gaya tarik-menarik antara molekul. Jika molekul-molekul terlalu dekat, gaya resultan adalah gaya tolak-menolak. Sebaliknya, jika terlalu jauh, maka gaya resultan adalah gaya tarik-menarik. Pada suatu jarak tertentu, kedua gaya tersebut saling meniadakan sehingga gaya resultannya sama dengan nol.

2.5.4.1 Force Field

Field force adalah ekspresi matematika yang menggambarkan ketergantungan energi suatu sistem pada koordinat partikelnya. Berdasarkan pengertian tersebut dapat dikatakan bahwa *force field* terdiri dari bentuk analitis energi potensial interatomik, dan energi pada setiap *monolayer* U (r_1, r_2, ..., r_N). Parameter *force field* biasanya diperoleh dari perhitungan mekanika kuantum ab initio atau semi-empiris atau dengan memasang data eksperimental seperti neutron, sinar-X dan difraksi elektron, NMR, inframerah, spektroskopi Raman dan neutron, dll. Nilai *force field* dapat diekspresikan dalam persamaan berikut :

$$U = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} [\cos(n\emptyset - \delta)] + \sum_{improper} V_{imp} + \sum_{LJ} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^{6}}{r_{ij}^{6}} \right) + \sum_{elec} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.\ 28)$$

Empat persamaan pertama merujuk pada kontribusi intramolekul terhadap total energi (*bond stretching*, *angle bending*, dan *dihedral-improper torsions*), dan dua persamaan terakhir berfungsi untuk menggambarkan interaksi Van der Waals (dalam hal ini dengan cara dari potensi 12-6 Lennard-Jones) dan interaksi Coulomb (Gonzalez, 2011).

2.5.4.2 Potensial Tersoff

Potensial Tersoff memungkinkan untuk terjadinya proses pembentukan dan disosiasi ikatan kimia kovalen selama simulasi. Keunggulan lain dari metode potensial Tersoff ini adalah atom individu tidak dibatasi untuk tetap melekat pada tetangga tertentu atau untuk mempertahankan daerah hibridisasi atau nomor koordinasi tertentu. Dalam perkembangannya potensial tersoff lebih banyak digunakan dalam sistem yang mengandung silikon, karbon, germanium, oksigen, atau hidrogen, serta sistem heterogen yang mengandung berbagai kombinasi spesies ini (Fehske, Schneider, & Weibe, 2008).

Persamaan potensial Tersoff dapat dituliskan sebagai berikut (Stukowski & Erhart, 2018);

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (2.\ 29)$$

Dengan

$$\sum_i \sum_{j>i} V_{ij} = \sum_i \sum_{j>i} f_c\left(r_{ij}\right)\left[V_R\left(r_{ij}\right) - \bar{b}_{ij} V_A\left(r_{ij}\right)\right], \quad (2.\ 30)$$

Dimana

$$V_R\left(r_{ij}\right) = \frac{D_0}{S-1} exp\left[-\beta\sqrt{2S}\left(r_{ij} - r_0\right)\right], \text{ dan} \quad (2.\ 31)$$

$$V_A\left(r_{ij}\right) = \frac{SD_0}{S-1} exp\left[-\beta\sqrt{2/S}\left(r_{ij} - r_0\right)\right]. \quad (2.\ 32)$$

D_0 dan r_0 adalah energi ikat dimer dan jarak dimer, sedangkan β dan S adalah parameter yang mengendalikan bentuk potensial pasangan (*pair potential*). Sementara fungsi perpotongan, f_c, memiliki rentang antara $R - D$ hingga $R + D$,

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin\left[\frac{\pi}{2D}(r - R)\right], & |R - r| < D \\ 0, & r \geq R + D \end{cases} \tag{2. 33}$$

Fungsi ikat antar molekul dalat dituliskan dalam persamaan

$$\bar{b}_{ij} = \frac{b_{ij} - b_{ji}}{2}, \tag{2. 34}$$

dimana,

$$b_{ij} = \left(1 + X_{ij}\right)^{-1/2}. \tag{2. 35}$$

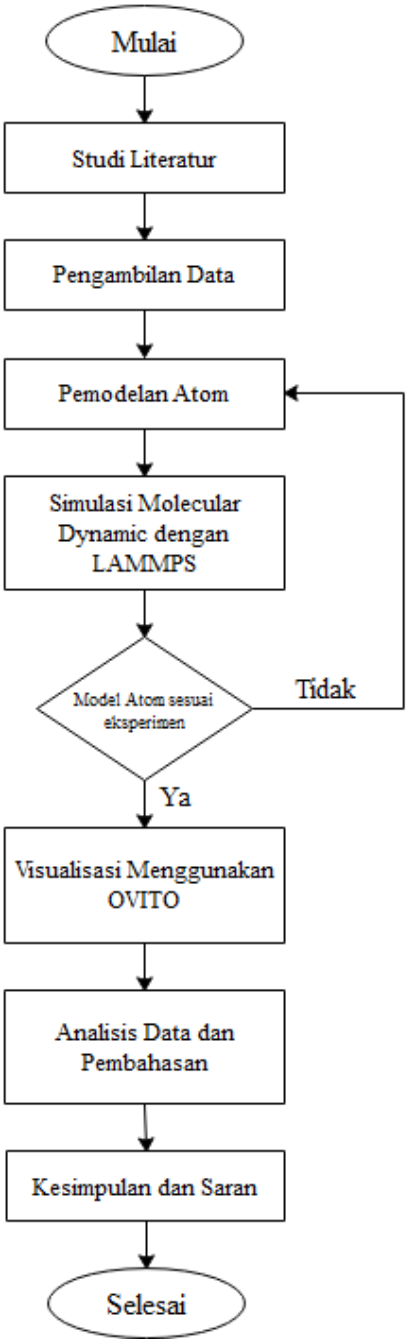
Selanjutnya, jumlah koordinasi efektif, X_{ij}, dapat dihitung dengan persamaan

$$X_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) g_{ik}\left(\theta_{ijk}\right) \omega_{ijk}\, exp\left[\alpha_{ijk}\left(r_{ij} - r_{ik}\right)\right], \tag{2. 36}$$

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian pada tugas akhir dengan judul "Analisis Pengaruh Suhu Reaksi HNO_3 dan Fe terhadap Adsorpsi Atom O pada Atom Fe(110) dengan Metode Dinamika Molekuler." ini dirancang untuk dilakukan melalui beberapa tahapan, yang digambarkan pada diagram alir sebagai berikut:



Gambar 3. 1 Skema diagram alir penelitian

3.1 Studi Literatur

Studi literatur merupakan tahapan awal untuk menunjang pengerjaan penelitian ini. Literatur yang dapat digunakan antara lain buku, jurnal penelitian, artikel ilmiah dan laporan thesis maupun disertasi. Kegiatan yang dilakukan dalam studi literatur yaitu pengayan materi yang berkaitan dengan topik adsorpsi, reaksi asam nitrat dan logam, *molecular dynamic*, serta Potensial Tersoff.

3.2 Pencarian Data Potensial Interatomik Fe-O

Data potensial Fe-O yang digunakan dalam penelitian ini dapat diunduh dari database yang ada di CTCMS melalui situs https://www.ctcms.nist.gov/potentials/system/O/#Fe-O. Penggunaan potensial interatomik didasarkan penelitian yang telah dilakukan J. Byggmästar pada tahun 2019, dengan menggunakan metode Potensial Tersoff (Byggmastar, Nagel, & Albe, 2019). Parameter Potensial Tersoff dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3. 1 Parameter Fe-Fe, O-O, dan Fe-O (Byggmastar, Nagel, & Albe, 2019)

	Fe-Fe	***O-O***	***Fe-O***
D_0	1,5	5,166	7,9851367774
r_0	2,29	1,2075	1,5555688567
β	1,4	2,3090	1,2135035992
S	2,06093109	1,3864	2,8735224898
γ	0,0115751	0,82595	1,1742630926
C	1,2898716	0,035608	19,8656293772
D	0,3413219	0,046496	4,5750149838
H	-0,26	0,45056	0,0904310711
R	3,15	2,1	3,15
D	0,2	0,2	0,15
b_f	2,9	12,0	10,0
r_f	0,95	0,5	1,0
α	0,0	0,0	Tabel 3.2
ω	1,0	1,0	Tabel 3.2

Tabel 3. 2 Parameter α_{ijk} dan ω_{ijk} untuk Fe-O (Byggmastar, Nagel, & Albe, 2019)

Fe-O		
	$\boldsymbol{\alpha}$	$\boldsymbol{\omega}$
Fe-Fe-O	1,0854004606	0,9201732967
Fe-O-Fe	0,3316469057	0,6842003046
Fe-O-O	3,4803491740	1,0988780255
O-Fe-Fe	1,0361635661	0,9823723952
O-Fe-O	0,7546312148	1,0
O-O-Fe	0,001	1,0

3.3 Prosedur Simulasi

Prosedur simulasi atomik dari sistem adsorpsi atom O pada Fe(110) memiliki tahapan antara lain, sebagai berikut:

3.3.1 Pemodelan Atom

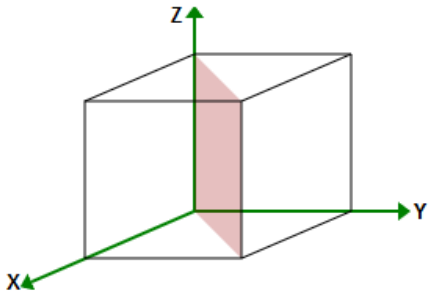
Sebelum simulasi dilakukan atom harus didefinisikan terlebih dahulu. Aspek yang perlu diatur dalam tahap ini adalah mendefinisikan jenis atom, jumlah atom, jumlah ikatan, dan posisi awal koordinat atom.

Tabel 3. 3 Inisiasi bentuk atom

Aspek	Unit	
Jenis Atom	Fe	
Struktur Atom	BCC	
Konstanta Kisi	2.830	
Orientasi kisi	x	1 -1 0
	y	0 0 -1
	z	1 1 0
Massa Atom	55.284	

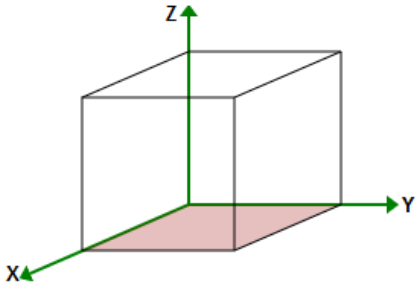
Orientasi setiap kisi digambarkan sebagai berikut :

Sumbu x



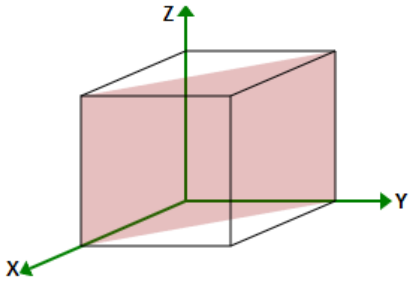
Gambar 3. 2 Orientasi kisi 1 -1 0 (Rutter, 2020)

Sumbu y



Gambar 3. 3 Orientasi kisi 0 0 -1 (Rutter, 2020)

Sumbu z



Gambar 3. 4 Orientasi kisi 1 1 0 (Rutter, 2020)

3.3.2 Pembuatan *Input Script* LAMMPS

LAMMPS adalah program simulator molekular dinamik klasik yang berfokus pada pemodelan material. LAMMPS dapat digunakan untuk memodelkan atom, atau lebih umum digunakan sebagai simulator partikel paralel dalam skala atom, maupun mesoskopik. Sebagai sebuah simulator, LAMMPS tentunya memerlukan

input berupa script atau kode yang menentukan kondisi pemodelan material yang dikehendaki.

Input script LAMMPS merupakan perintah dan informasi yang harus diberikan untuk menjalankan simulasi. Input script ini harus dibuat dalam bentuk file teks dan dibuat dengan program Notepad ++. Perintah dan informasi ini berguna untuk mendefinisikan atom dan molekul beserta posisinya, sekaligus memberikan parameter – parameter yang dibutuhkan untuk menciptakan sebuah kondisi simulasi yang diinginkan. Isi dari input script pada LAMMPS terdiri dari empat bagian penting yang harus diperhatikan, diantaranya sebagai berikut:

a. Inisiasi model dan simulasi, merupakan pengaturan awal dalam simulasi. Dalam penelitian ini digunakan beberapa parameter yaitu dimensi, *boundary*, dan *units*. Untuk parameter inisiasi yang dipakai dalam simulasi penelitian ini dapat dilihat dalam tabel 3.4.

Tabel 3. 4 Penjelasan inisiasi pada LAMMPS

Command	Argumen	Keterangan
Dimension	3	Dimensi yang digunakan untuk ruang simulasi adalah tiga dimensi
Boundary	p p p	Batasan yang digunakan bertipe periodik di semua sumbu
Units	Metal	Jenis satuan yang digunakan adalah metal (logam)

b. Pendefinisian atom, merupakan bagian untuk mendefinisikan atom sesuai dengan model atom yang telah dibuat. Parameter yang didefinisikan pada bagian ini adalah *lattice* (kisi), *orient* (orientasi struktur kristal), *region*, *create_box*, jumlah atom, tipe atom, dan koordinat atom. Untuk parameter jumlah atom, tipe atom, dan koordinat atom, perintah yang diberikan bisa termasuk dalam *input script*, atau bisa disimpan dalam file data terpisah yang kemudian dibaca dengan perintah `read_data`. Parameter yang dipakai dapat dilihat dalam Tabel 3.5. :

Tabel 3. 5 Penjelasan definisi atom pada *input script*

Command	Argumen	Keterangan
Lattice	bcc 2.830 orient x 1 -1 0 orient y 0 0 -1 orient z 1 1 0	Struktur kristal yang digunakan adalah BCC dengan konstanta kisi 2,830, dan setiap sumbu memiliki arah yang tegak lurus satu dengan yang lainnya
Region	Total block 0 10 0 10 0 10	Merupakan pendefinisian ukuran kotak simulasi yang akan digunakan dengan ukuran sumbu x (0,10), sumbu y (0,10), dan sumbu z (0,20)
Region	substrate block 0 10 0 10 0 10	Mendefinisikan ukuran kotak simulasi yang akan digunakan oleh atom Fe dengan ukuran sumbu x (0,10), sumbu y (0,10), dan sumbu z (0,10)
Region	Surface1 block 0 10 0 10 0 8	Mendefinisikan ukuran kotak simulasi atom Fe yang akan dibekukan dengan ukuran sumbu x (0,10), sumbu y (0,10), dan sumbu z (0,8)
Region	vacuum block 0 10 0 10 10 20	Mendefinisikan ukuran ruang vakum yang akan menjadi *free surface* bagi atom O dengan ukuran sumbu x (0,10), sumbu y (0,10), dan sumbu z (10,20)
Creat_box	2 total	Jumlah kotak simulasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2. Yaitu kotak untuk meletakkan atom Fe dan kotak untuk meletakkan atom O.
Create_atom	1 region substrate	Kolom pertama,"1", menunjukkan ID atom Fe, sedangkan kolom kedua, "region substrate" menunjukkan ID region posisi Fe

Tabel 3.5 (lanjutan)

Command	Argumen	Keterangan
Create_atom	2 single 5 5 11	Kolom pertama,"2", menunjukkan ID atom O, kolom kedua, "single", menunjukkan jumlah atom O yang digunakan, sedangkan kolom ketiga "5 5 11" menunjukkan lokasi peletakan atom O.
Mass	1 55.845	*Command* ini menunjukkan bahwa atom Fe dengan ID 1, memiliki massa 55,845 u
Mass	2 15.999	Menunjukkan bahwa atom O dengan ID 2, memiliki massa atom sebesar 15,999 u
Group	Substrate region substrate	Memberikan label kelompok pada atom disimulasi. Region substrate memiliki ID kelompok bernama substrate
Group	Freeze region surface1	Region surface 1 memiliki ID kelompok berlabel freeze

c. *Setting*, merupakan bagian tentang pengaturan parameter simulasi berupa koefisien ikatan, parameter-parameter kondisi simulasi yang diinginkan, dan output. Contoh perintah dalam bagian ini antara lain pengaturan perintah koefisien yaitu pair_coeff, pair_style. Pengaturan variasi simulasi dijelaskan dengan perintah seperti min_style, velocity, minimize, time step. Untuk kondisi batas, integrasi waktu, dan pengendalian suhu dijelaskan dengan perintah fix. Sedangkan variasi jenis perhitungan dijelaskan dengan perintah compute, compute_modify,dan variable. Selain itu, Output diperintah dengan thermo, dump, and restart.

   Berikut adalah contoh *setting* yang digunakan dalam *input script* simulasi :

Tabel 3. 6 Penjelasan *setting* pada *input script* LAMMPS

Command	Argumen	Keterangan
Pair_style	Tersoff/zlb	Jenis pasangan yang dipakai dalam simulasi adalah Potensial Tersoff. Hal ini dikarenakan dalam simulasi ini menggunakan model potensial Tersoff. . Persamaan model potensialnya dapat dilihat pada subbab 3.4.4.2
Pair_coeff	* * Fe.tersoff.zlb Fe O	Koefisien pasangan yang digunakan dalam simulasi atom Fe-O dapat menggunakan file database dari Fe.tersoff.zlb dalam bentuk zlb file yang terdapat dalam folder konputer
Velocity	All create 293.0 887723	Kecepatan awal atom didefinisikan pada parameter ini. Argumen All create menyatakan kecepatan awal semua region di box simulasi adalah 0. Dengan suhu awal 293K.
Min_style	Cg Minimize 0.0 1.0e-8 1000 1000000	Mendefinisikan perintah 'minimize' untuk membawa sistem ke kondisi dengan energi yang minimum (stabil).

Tabel 3.6 (lanjutan)

Command	Argumen	Keterangan
fix	1 all npt temp 293.0 293.0 0.1 iso 0.0 0.0 100.0	Ensembel yang digunakan dalam simulasi adalah NPT (isotermal-isebarik). NPT digunakan supaya suhusuhu dipertahankan konstan pada suhu 293K. Argumen iso menyatakan tekanan yang digunakan dimana kolom pertama iso menyatakan P_{start}, kolom kedua menyatakan P_{stop}, dan kolom ketiga menyatakan P_{damp}.Semakin kecil P_{damp} simulasi akan semakin cepat, namun dapat berakibat pada hasil simulasi yang semakin tidak stabil.
Fix	3 freeze setforce 0.0 0.0 0.0	Menetapkan besarnya gaya pada atom disimulasi. Untuk memodelkan bulk Fe yang sudah stabil, maka besarnya gaya ditetapkan nol.

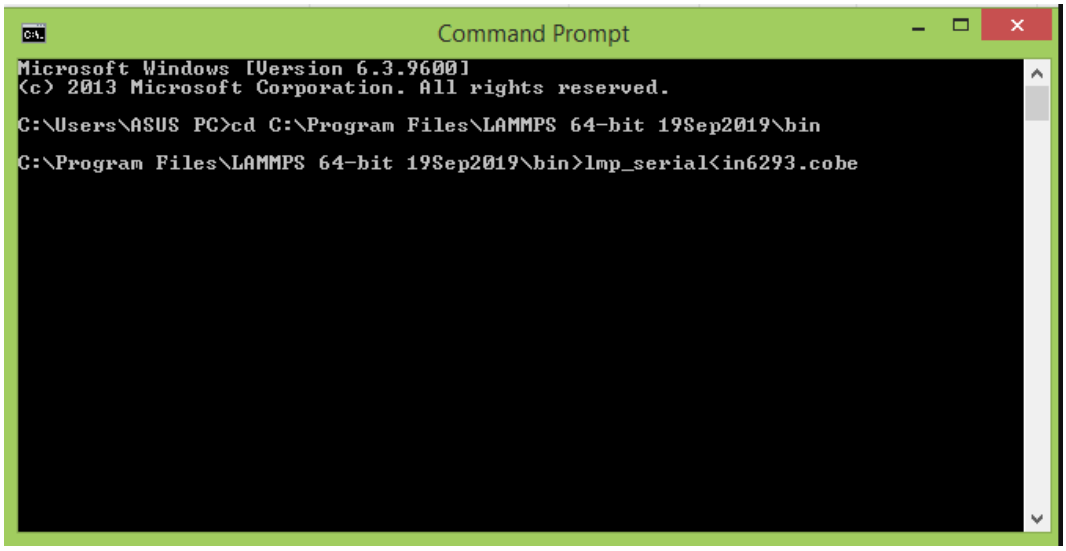
d. *Run simulation*, simulasi dinamika molekul dijalankan dengan menggunakan perintah run. Contoh dari parameter – parameter yang berada di dalam run, sebagai berikut :

Tabel 3. 7 Penjelasan *script running* pada LAMMPS

Command	Argumen	Keterangan
timestep	0.0015	Menentukan ukuran timestep untuk simulasi yakni sebesar 0,0015 fs.
thermo	200	Menampilkan data termodinamika setiap 200 iterasi
Thermo_style	Custom step temp etotal press vol pe ke evdwl	Menampilkan data dari setiap iterasi yaitu suhu (temp), energi total (etotal), tekanan (press), volume (vol), energi potensial (pe), dan energi kinetik (ke)
dump	1 all custom 1000 dump6293.cobeFe id type xs ys zs	Dump file digunakan sebagai input data visualisasi di Ovito. Dump yang digunakan merekam posisi dari semua atom di simulasi setiap 1000 iterasi. Dan akan dihasilkan dump file dengan nama dump6293.cobeFe. Dengan output berupa koordinat sumbu x, y, dan z
run	400000	Proses iterasi dilakukan selama 90000 kali
Write_restart	restart6293.cobeFe	Nama file restart yang digunakan.

3.4 *Running* Program

Ketika input script dan lampiran atom definition sudah siap, maka simulasi siap dijalankan dengan menggunakan progam LAMMPS. Simulasi dijalankan melalui *commad prompt* atau cmd yang tersedia di Windows. LAMMPS dapat dijalankan di cmd dengan cara memberikan perintah sebagai berikut :



Gambar 3. 5 *Input script* LAMMPS di cmd

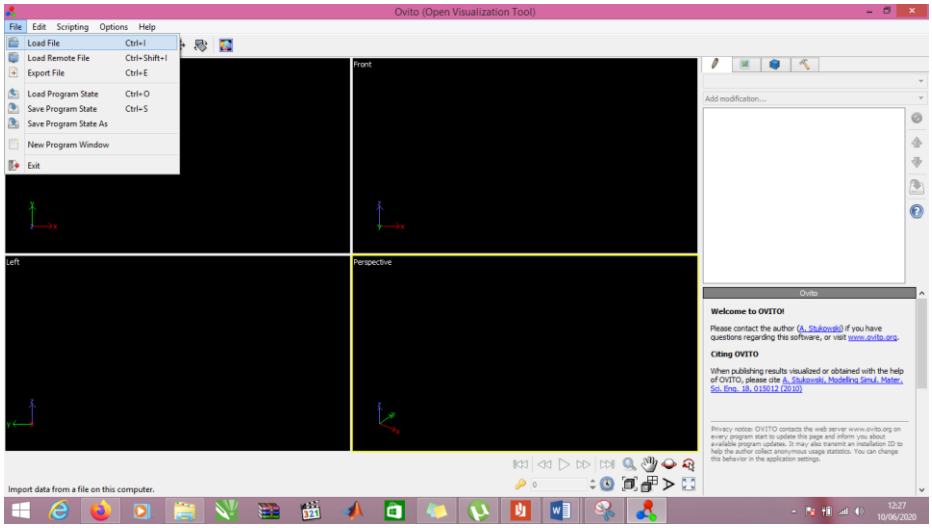
Dalam penelitian ini digunakan variasi suhu sebanyak 3 macam yakni 293K, 313K, dan 333K.

3.5 Visualisasi

Setelah simulasi selesai dijalankan, maka akan dihasilkan dump file, log file, dan restart file. Hasil dump simulasi tersebut digunakan sebagai input untuk visualisasi di program Ovito. Contoh dump file yang dapat di jalankan yaitu : dump6293.cobe

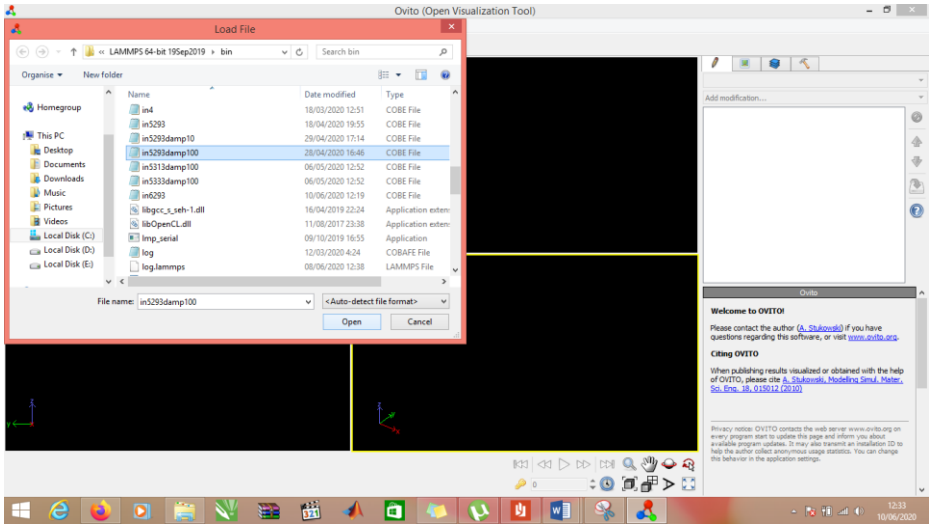
Ovito dapat dijalankan dengan langkah-langkah sebagai berikut :

a. Perintah Load File dipilih pada toolbar File



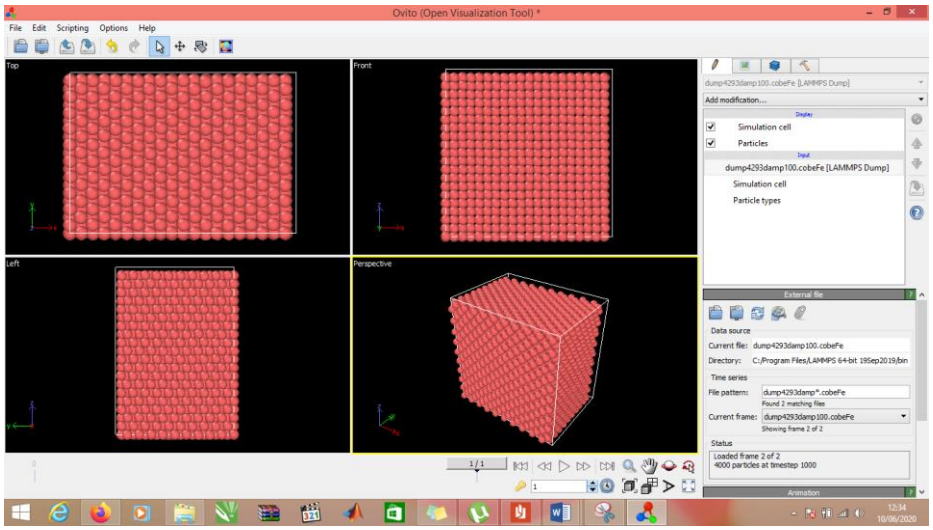
Gambar 3. 6 Insert load file pada Ovito

b. Dump file yang ingin divisualisasikan dipilih. Dan tombol “open” diklik.



Gambar 3. 7 Load file browser pada Ovito

c. Kemudian, akan diperoleh hasil seperti di bawah ini.



Gambar 3. 8 Visualisasi *simulation box* pada Ovito

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini ditampilkan hasil dan analisa dari simulasi adsorpsi oksigen pada permukaaan Fe(110) dengan variasi suhu simulasi yang berbeda yakni 293 K, 313K, dan 333K. Jumlah atom, volume, dan *time step running* simulasi untuk setiap suhu adalah sama. Dalam subbab berikut ini akan dibagi pemaparan hasil pada setiap langkah pembuatan *input script* LAMMPS

4.1 Tahap Persiapan Model *Bulk* Fe

Output dari langkah ini adalah sebagai berikut :

a. Untuk mempersiapkan model *bulk* Fe yang stabil pada tekanan dan suhu tertentu, salah satu parameter yang harus ditetapkan adalah P_{damp} dalam barostat Nose-Hoover. Parameter P_{damp} menentukan skala waktu dimana tekanan menjadi stabil. Parameter ini mempengaruhi seberapa cepat tekanan menjadi stabil pada nilai yang ditetapkan. Untuk menentukan P_{damp} terbaik terlebih dahulu dilakukan percobaan beberapa nilai P_{damp} pada suhu 293K. Dari simulasi dengan beberapa nilai P_{damp} ini diperoleh data fluktuasi suhu yang dapat dilihat dalam Tabel 4.1

Tabel 4. 1 Hasil simulasi dengan beberapa nilai P_{damp}

P_{damp}	Rata-rata Suhu (K)	Standar Deviasi	ΔT/T
10	292,454	5,797	0,0198
100	292,736	5,857	0,0200
1000	292,787	5,746	0,0196

ΔT/T dalam tabel 4.1 merupakan fluktuasi suhu, yang dapat dicari dengan menggunakan persamaan :

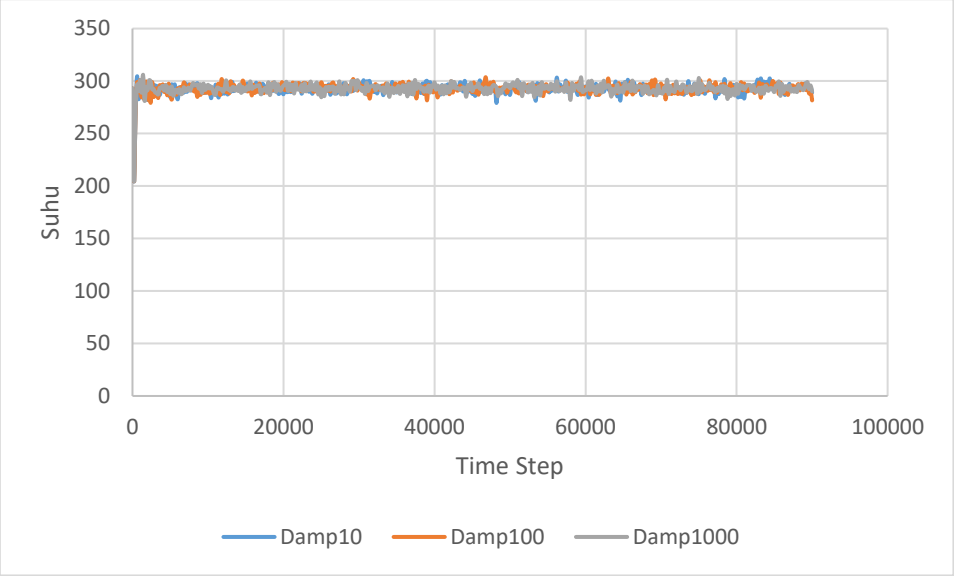
$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{stdev}{mean} \tag{4. 1}$$

dimana,

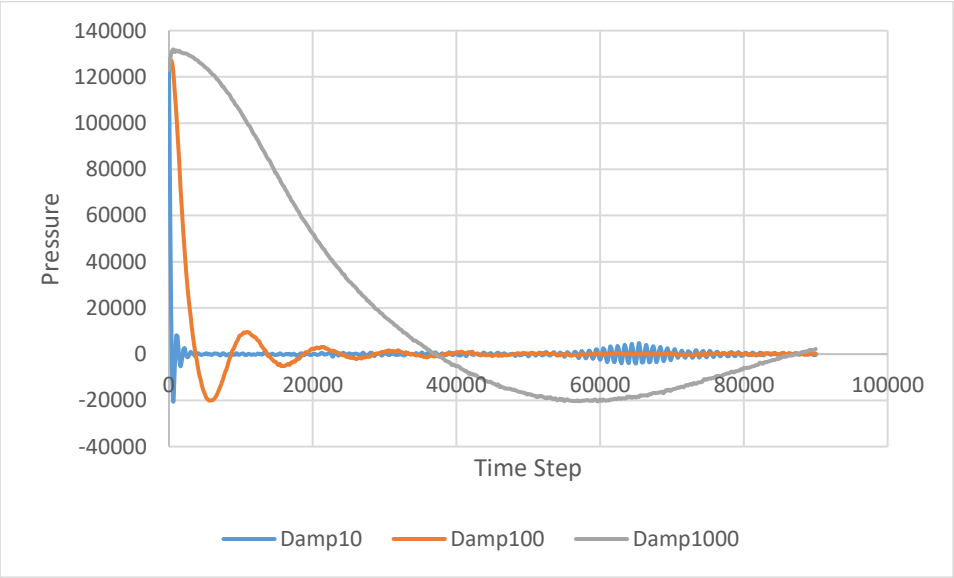
$$stdev = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2} \tag{4. 2}$$

Dengan N merupakan jumlah atom pada simulasi. Dalam simulasi ini jumlah atom yang digunakan sebanyak 4200 atom dalam 1 box, x_i adalah suhu pada iterasi ke-i (i = 1,2,3,...) dan $\bar{x}$ adalah rata-rata suhu selama simulasi.

Dengan tiga nilai parameter Pdamp seperti pada tabel 4.1 didapatkan hasil *running* hingga 90.000 time step, yang ditunjukkan pada gambar 4.1 dan 4.2.



Gambar 4. 1 Grafik fluktuasi suhu untuk tiga nilai P_{damp} pada model *bulk* Fe



Gambar 4. 2 Grafik fluktuasi tekanan untuk tiga nilai P_{damp} pada model bulk Fe

Dari grafik pada gambar 4.2 dapat dilihat bahwa tekanan sistem mencapai titik kestabilan pada simulasi dengan menggunakan P_{damp} = 100 dibandingkan dengan menggunaan kedua nilai P_{damp} lainnya. Nilai Pdamp ini yang kemudian dipakai untuk simulasi selanjutnya dengan suhu yang berbeda.

b. Persiapan model *bulk* Fe menggunakan ensambel NPT (isotermik-isobarik) dengan suhu yang konstan. Variasi suhu yang digunakan dalam simulasi adalah 293K, 313 K, dan 333 K.

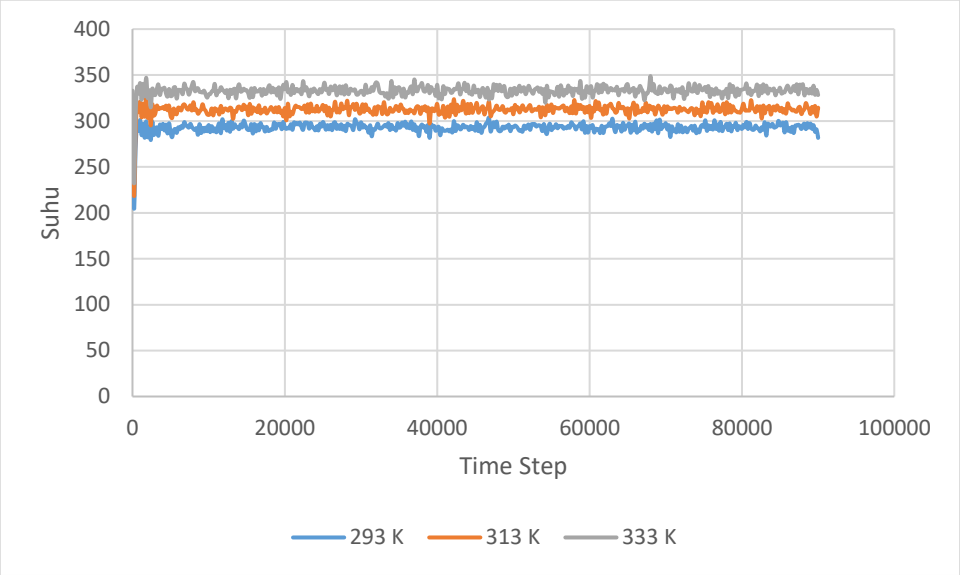
Tabel 4.2 menunjukkan rata-rata, standar deviasi dan fluktuasi (ΔT/T) suhu yang dihasilkan dari setiap simulasi untuk suhu yang sudah ditetapkan.

Tabel 4. 2 Rata-rata, standar deviasi dan fluktuasi (ΔT/T) suhu hasil simulasi model *bulk* Fe

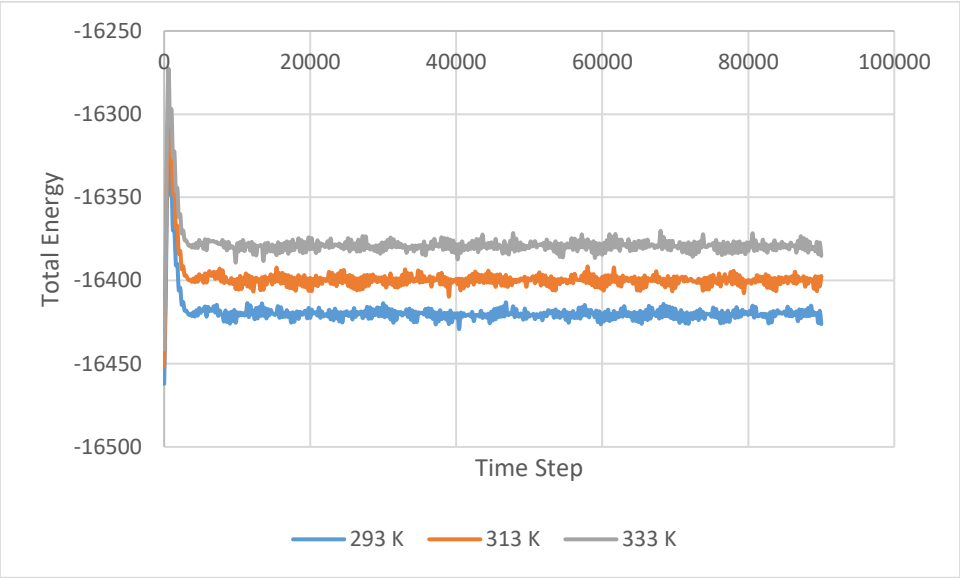
Suhu (K)	Rata-rata suhu	Standar Deviasi	ΔT/T
293	292,7365	5,857	0,02
313	312,3215	8,1815	0,027
333	332,7701	13,0025	0,0416

Tabel 4.2 merupakan hasil perhitungan dari data hasil simulasi sebanyak 400.000 timestep. Pada setiap variasi suhu jumlah atom (N) tetap yaitu 4200 atom dalam 1 box simulasi.

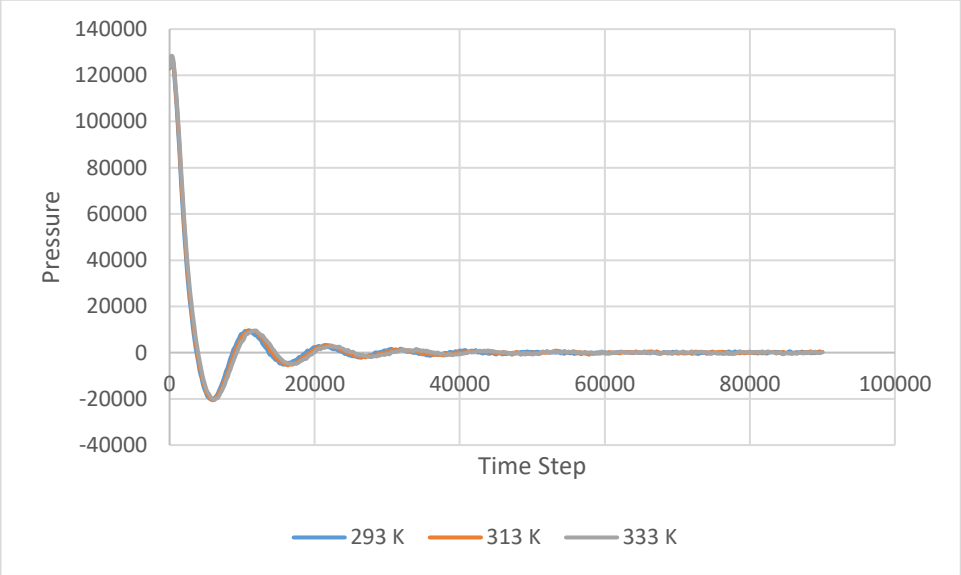
Selain menghasilkan data seperti tabel 4.2, hasil simulasi lainnya dapat ditunjukkan pada grafik di bawah ini.



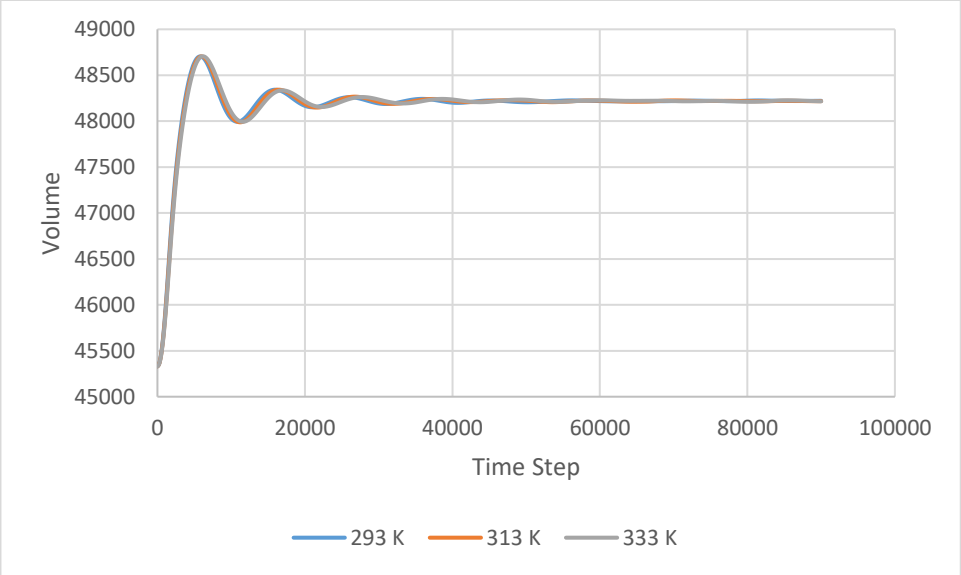
Gambar 4. 3 Grafik fluktuasi suhu model *bulk* Fe



Gambar 4. 4 Grafik fluktuasi energi total model *bulk* Fe



Gambar 4. 5 Grafik variasi fluktuasi tekanan model *bulk* Fe



Gambar 4. 6 Grafik fluktuasi volume model *bulk* Fe

Pada grafik yang ditunjukkan oleh gambar 4.3 hingga gambar 4.6 dapat dilihat bahwa simulasi menghasilkan hasil yang telah stabil. Total energi yang dihasilkan setiap suhu berbeda beda, semakin besar suhu yang dihasilkan maka nilai energi total bulk Fe akan semakin besar. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu suatu benda, maka atom-atom pada suatu material akan bergerak semakin aktif. Semakin aktifnya pergerakan atom inilah yang akan

menunjukan energi yang dimiliki oleh atom akan semakin besar. Nilai negatif pada energi menunjukkan bahwa sistem bekerja secara eksotermik.

Selain itu, didapatkan bahwa tekanan pada sistem tidak mengalami perubahan walaupun suhu lingkungan berubah-ubah. Hal ini disebabkan karena sistem pada simulasi ini menggunakan ensambel NPT yang memiliki tekanan (P) dan jumlah atom (N) yang tidak berubah.

4.2 Tahap Persiapan *Free Surface* pada Model Fe(110)

Pembuatan *free surface* pada model *bulk* Fe dimaksudkan untuk membuat lingkungan yang mendukung bagi atom oksigen yang nantinya akan diadsorpsi dipermukaan Fe. Pada tahap ini, parameter-parameter yang digunakan berfokus pada penyediaan ruang vakum di atas model bulk Fe sebagai *free surface* dan posisi atom oksigen di *free surface* tersebut. *Time step* yang digunakan dalam tahapan ini sebesar 210.000.

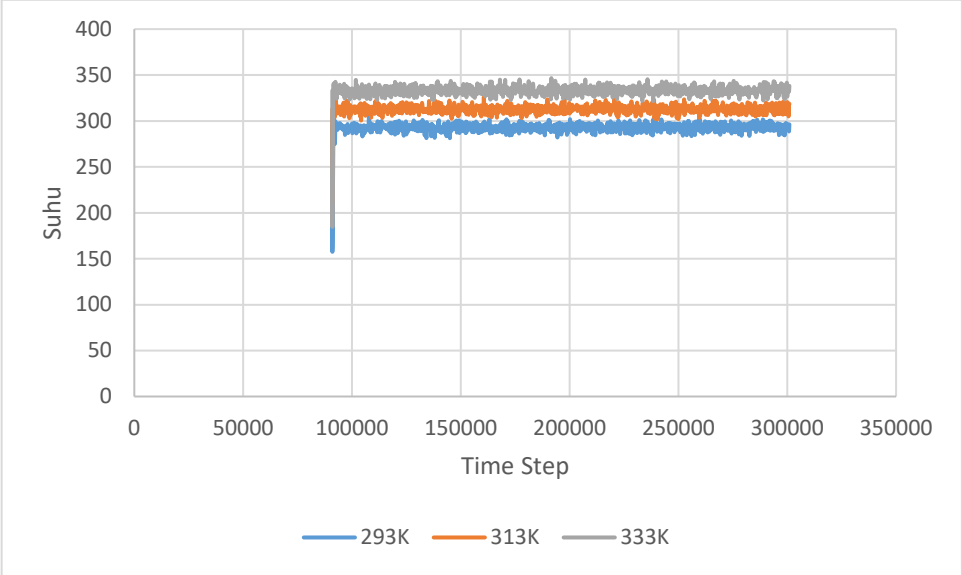
Pembuatan *free surface* akan mempengaruhi karakteristik termodinamika sistem. Berikut data hasil *running* tahap persiapan *free surface* :

Tabel 4. 3 Karakteristik suhu hasil *running free surface*

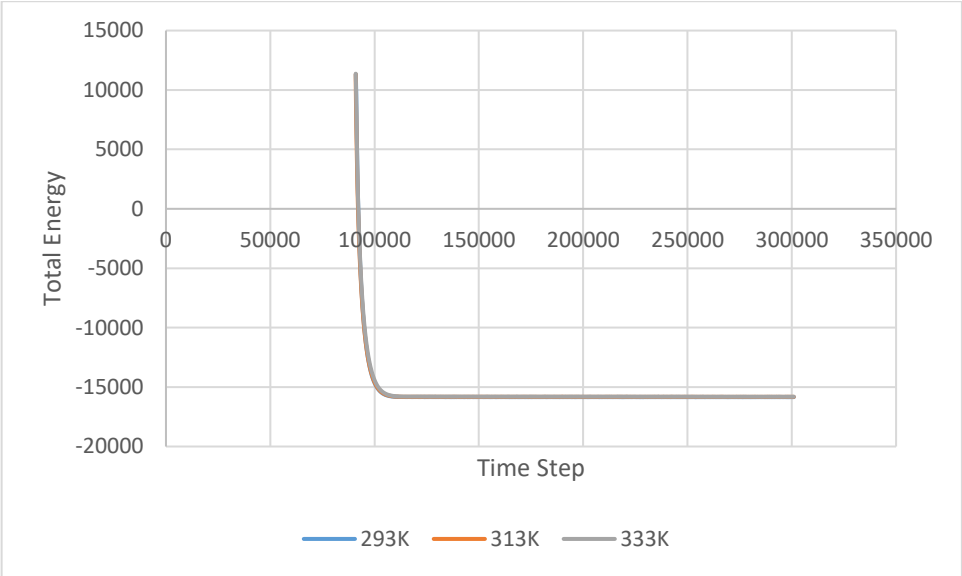
Suhu (K)	Rata-rata Suhu (K)	Standar Deviasi	ΔT/T
293	292,724	6,4603	0,02207
313	312,769	5,1528	0,0165
333	332,8833	6,7181	0,0201

Dari tabel 4.3 diperoleh nilai standar deviasi yang paling tinggi yaitu 6,7181 pada suhu 333 K. Hal ini menunjukkan bahwa sebaran suhu yang dihasilkan pada setiap iterasi terhadap rata-rata suhu memiliki rentang variasi yang cukup luas. Hasil fluktuasi suhu tertinggi dimiliki oleh simulasi untuk suhu 293 K. Nilai fluktuasi yang masih melebihi 2% menandakan bahwa simulasi belum stabil, yaitu pada suhu 293 K dan 333 K.

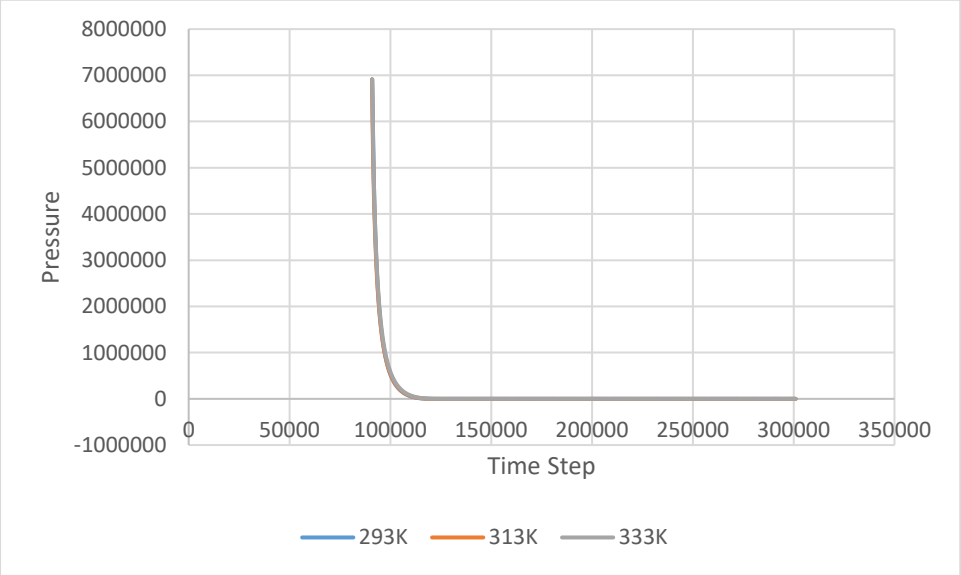
Selain tabel 4.3 , penyajian data hasil *running free surface* juga dapat berupa grafik yakni sebagai berikut :



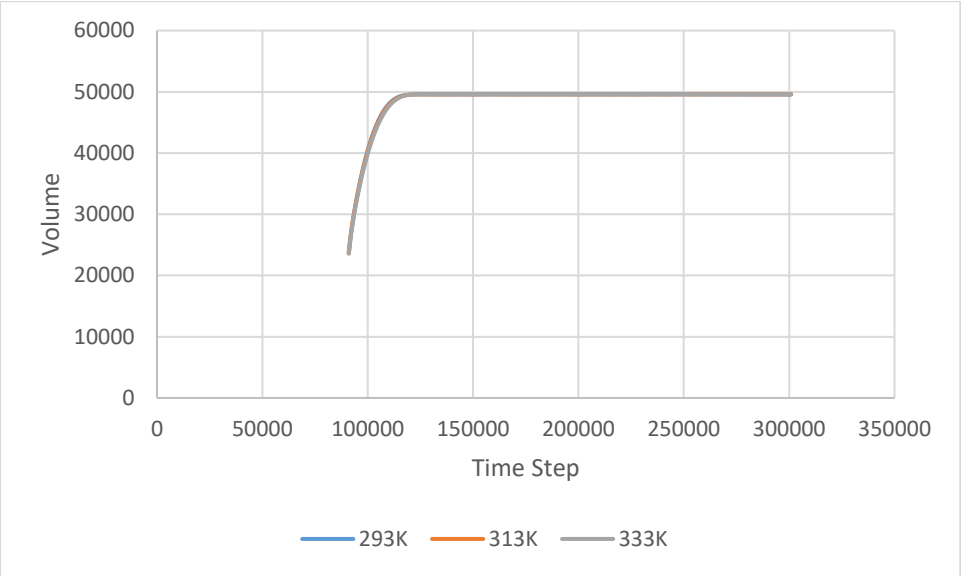
Gambar 4. 7 Fluktuasi suhu pada tahap inisiasi *free surface*



Gambar 4. 8 Fluktuasi energi total pada tahap inisiasi *free Surface*



Gambar 4. 9 Fluktuasi tekanan pada tahap inisiasi *free surface*



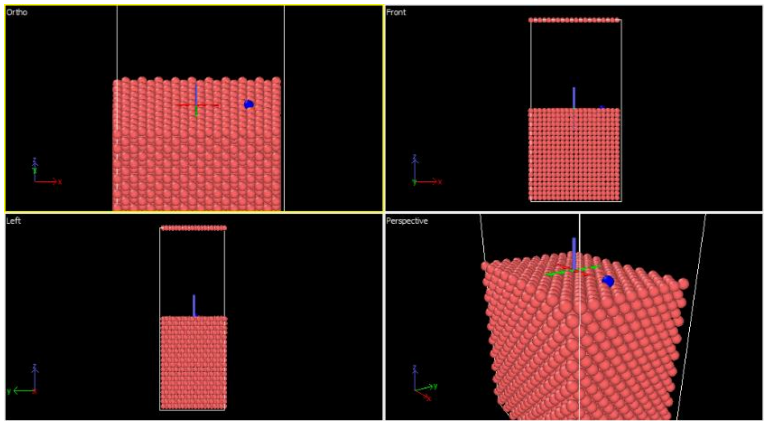
Gambar 4. 10 Fluktuasi volume pada tahap inisiasi *free surface*

Dari data diatas dapat disimpulkan bahwa dalam tahap inisiasi *free surface* terdapat fluktuasi dalam karakteristik temodinamika sistem.

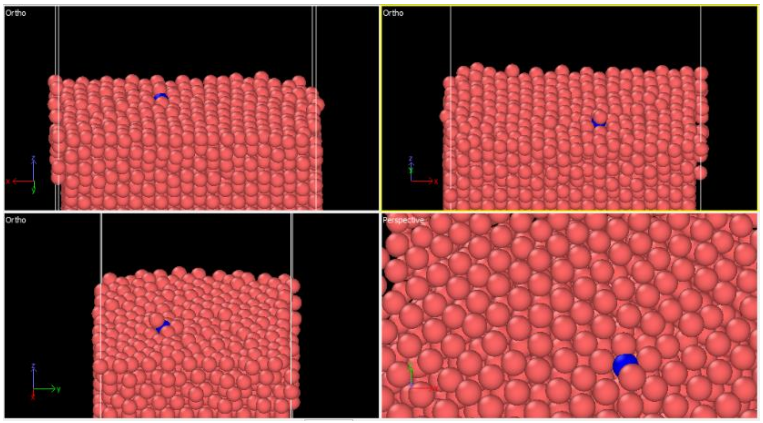
4.3 Adsorpsi Atom O

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya (Blonski, Kiejna, & Hafner, 2005), untuk struktur kristal Fe(110) posisi adsorpsi oksigen paling stabil berada di lokasi *long-bridge*. Lokasi *long bridge* adalah lokasi dimana atom terletak diatas 4 atom Fe yang saling berdekatan (gambar 2.1). Pada penelitian ini, atom O

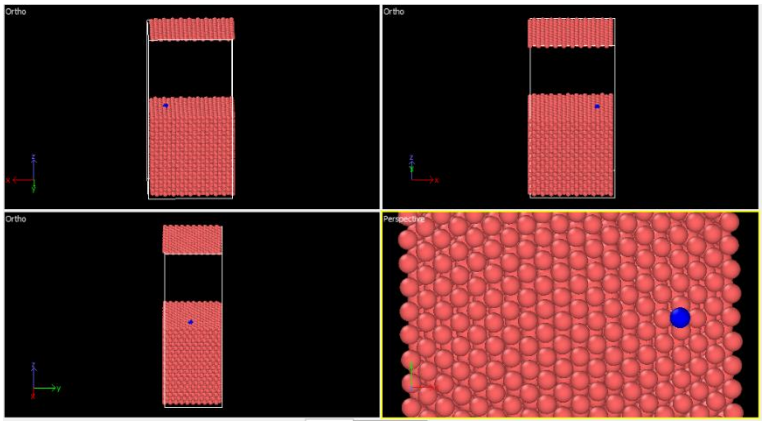
akan diletakkan di posisi awal *long bridge* dengan jarak vertikal atom O terhadap pemukaan Fe adalah 1,0 Å dan 1,15Å. Penentuan jarak atom oksigen di atas permukaan Fe didasari oleh penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Blonski. Dalam penelitian tersebut dijelaskan bahwa faktor jarak adsorbet dapat mempengaruhi besar energi adsorpsi yang dihasilkan oleh sistem. Semakin dekat jarak antar atom, maka energi adsorpsi yang dihasilkan akan semakin besar (Blonski, Kiejna, & Hafner, 2005). Berikut adalah hasil dari simulasi adsorpsi yang telah dilakukan.



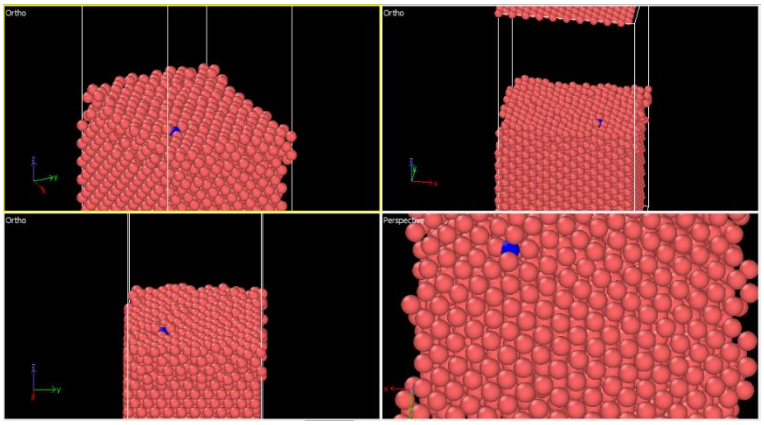
Gambar 4. 11 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,0 Å, pada suhu simulasi 293K



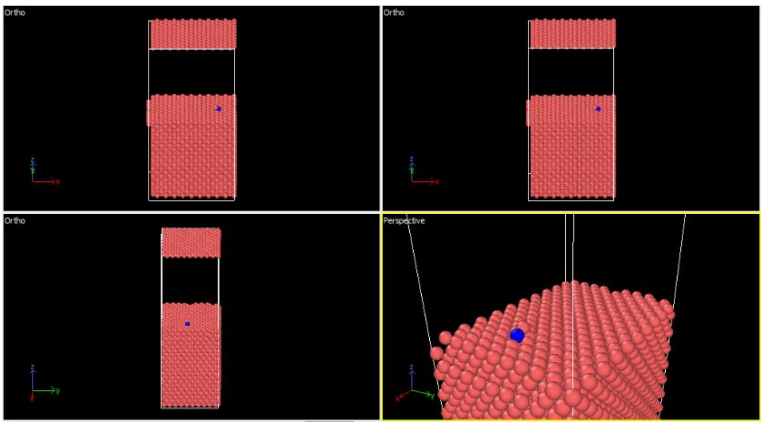
Gambar 4. 12 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,0 Å, pada suhu simulasi 293K



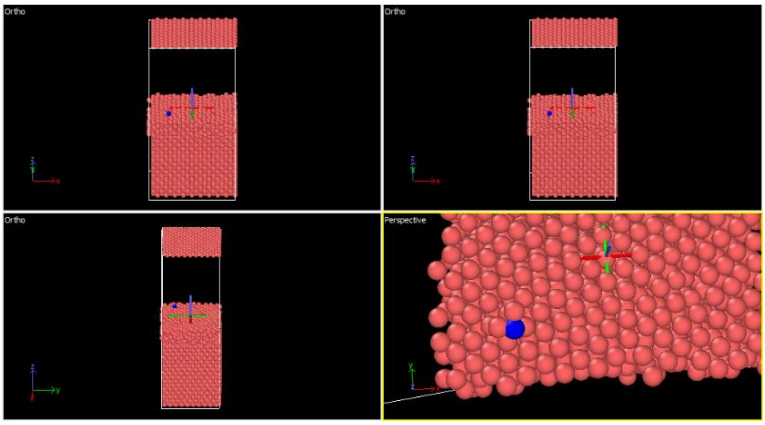
Gambar 4. 13 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,15 Å, pada suhu simulasi 293K



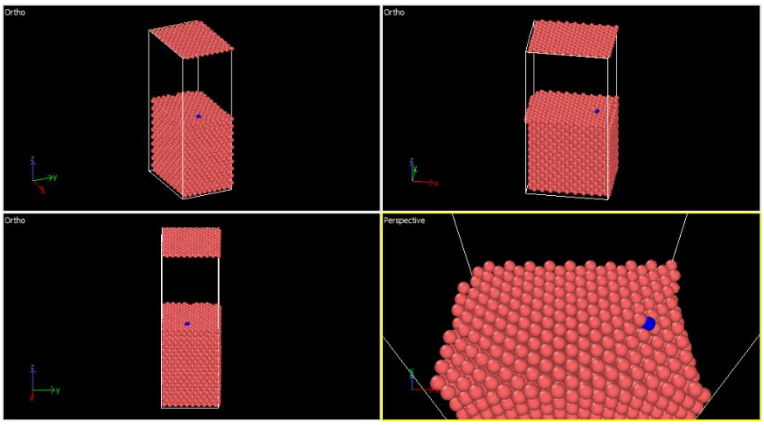
Gambar 4. 14 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,15 Å, pada suhu simulasi 293K



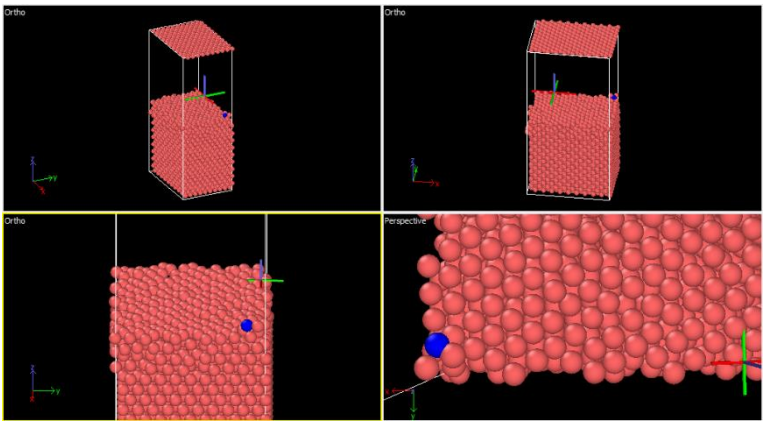
Gambar 4. 15 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,0 Å, pada suhu simulasi 313K



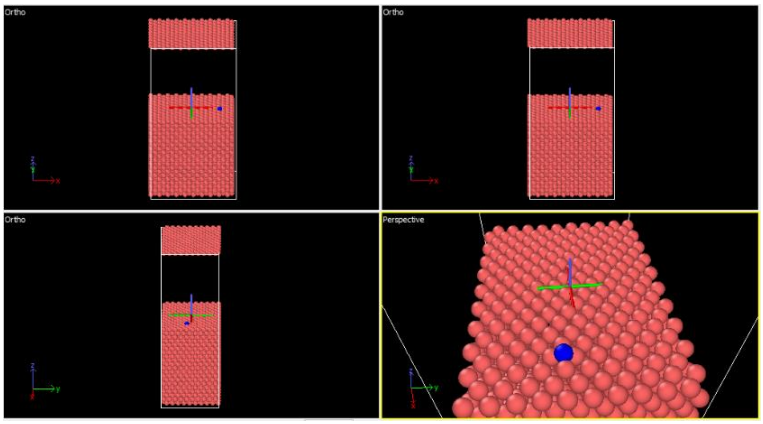
Gambar 4. 16 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,0 Å, pada suhu simulasi 313K



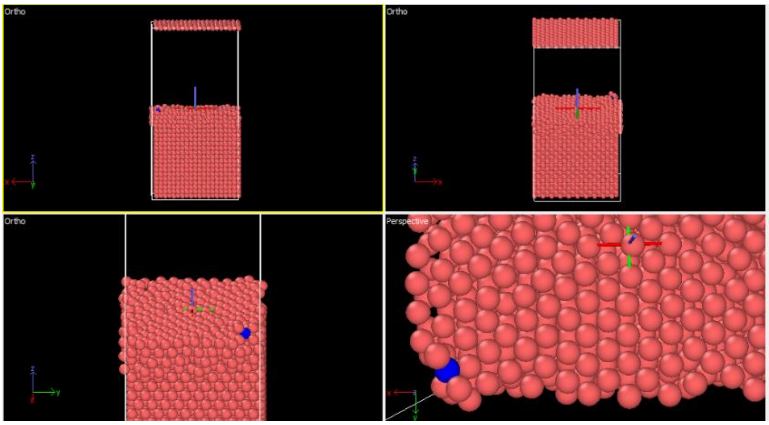
Gambar 4. 17 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,15 Å, pada suhu simulasi 313K



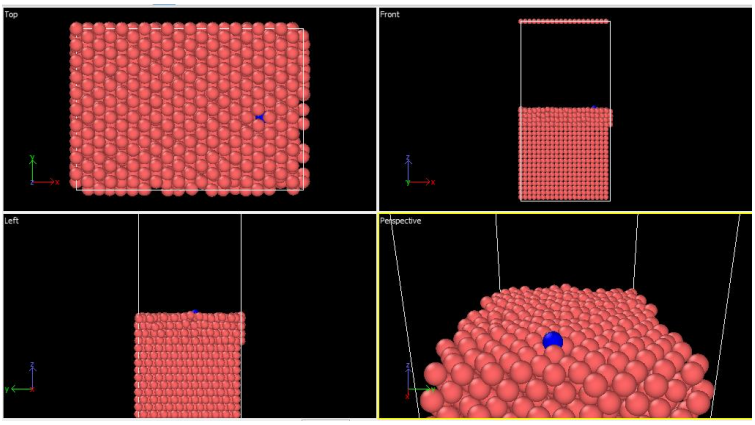
Gambar 4. 18 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,15 Å, pada suhu simulasi 313K



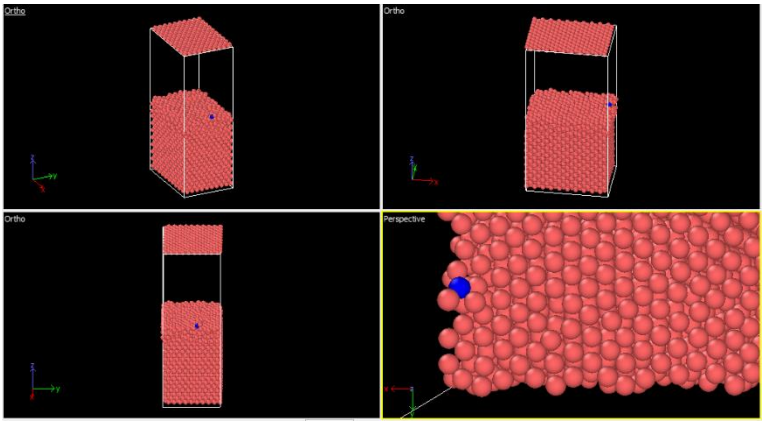
Gambar 4. 19 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,0 Å, pada suhu simulasi 333K



Gambar 4. 20 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,0 Å, pada suhu simulasi 333K



Gambar 4. 21 Kondisi awal adsorpsi O pada Fe dengan z^{O} = 1,15 Å, pada suhu simulasi 333K



Gambar 4. 22 Kondisi akhir adsorpsi O pada Fe dengan $\boldsymbol{z^{O}}$ = 1,15 Å, pada suhu simulasi 333K

Energi adsorpsi oksigen pada permukaan Fe dapat dinyatakan dalam persamaan :

$$E_{ads} = \frac{1}{N}\left[E_{system}^{Fe+O} - (E_{adsorbent}^{Fe} + E_{adsorbate}^{O} *)\right] \quad (4.\ 3)$$

*Energi adsorbat O dapat diabaikan karena nilainya tidak dapat dihitung dengan simulasi dinamika molekuler untuk satu atom O.

Dimana N adalah jumlah atom O di box simulasi, E_{system}^{Fe+O} adalah energi total dari sistem Fe+O, $E_{adsorbent}^{Fe}$ adalah energi total bulk Fe, dan $E_{adsorbate}^{O}$ setengah energi dari molekul O_2. Hasil negatif dari E_{ads} berarti bahwa atom O terikat pada permukaan Fe. Semakin negatif nilai suatu energi adsorpsi, maka semakin kuat energi ikat antara atom O dengan atom Fe.

Berikut adalah beberapa referensi hasil simulasi adsorpsi O pada Fe(110) dari beberapa penelitian :

Tabel 4. 4 Hasil adsorpsi oksigen pada Fe(110) pada beberapa penelitian

Referensi	Suhu (K)	Posisi	E_{ads} (eV)	z^O (Å)
(XU, ET AL., 2017)	0	lb	-6,09[a], -5,48[b]	1,058
(BLONSKI, KIEJNA, & HAFNER, 2005)	298	lb	-3,28	1,00
	298	lb	-1,49	1,15
(OSSOWSKI & KIEJNA, 2015)	300	lb	-3,38	1,03
(BYGGMASTAR, NAGEL, & ALBE, 2019)	300	lb	-3,43	1,04

[a] Energi adsorpsi berdasarkan fungsional PW91

[b] Energi adsorpsi berdasarkan RPBE

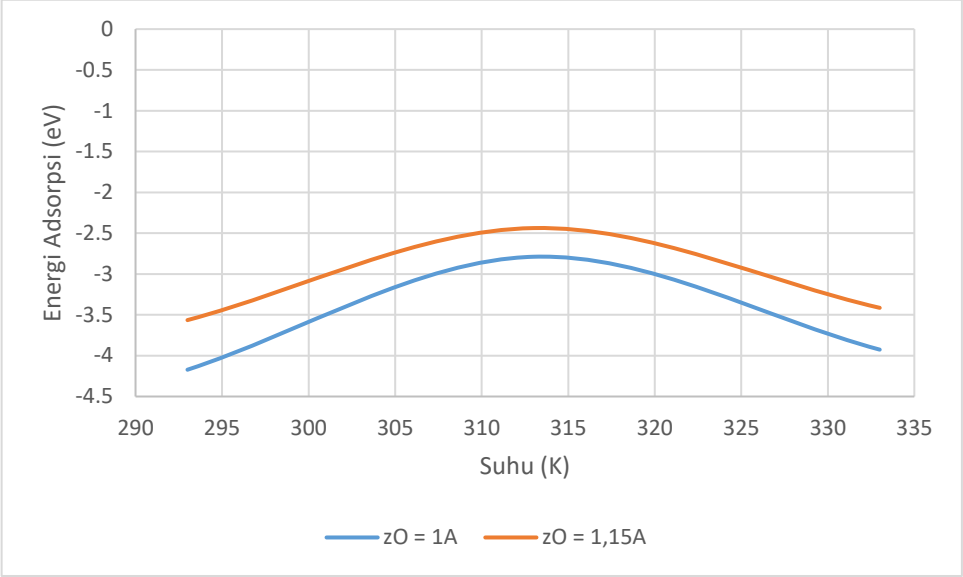
Adapun energi adsorpsi yang diperoleh dari penelitian ini, yaitu

Tabel 4. 5 Hasil perhitungan energi adsorpsi, E_{ads}.

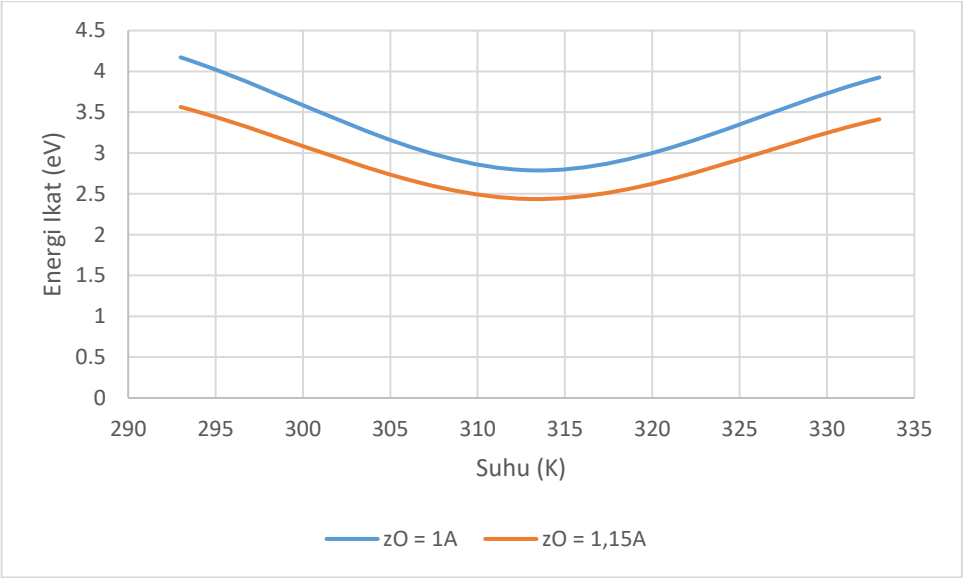
$Z_0^{O\text{-}Fe}$ (Å)	Suhu (K)	E_{system}^{Fe+O} (eV)**	$E_{adsorbent}^{Fe}$ (eV)**	E_{ads} (eV)**
1,0	293	-16.998,408	-16.994,236	-4,172
	313	-16.971,17	-16.968,382	-2,788
	333	-16.946,52	-16.942,594	-3,926
1,15	293	-16.997,801	-16.994,236	-3,565
	313	-16.970,818	-16.968,382	-2,436
	333	-16.946,008	-16.942,594	-3,414

** Tanda negatif (-) menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi merupakan reaksi eksotermik.

Dari data pada tabel 4.4 didapatkan grafik hubungan antara suhu dengan energi adsorpsi sebagai berikut:



Gambar 4. 23 Grafik energi adsorpsi O pada Fe(110)



Gambar 4. 24 Grafik energi ikat O pada Fe(110)

Tabel 4. 6 Posisi preferensi atom O dipermukaan Fe(110)

Suhu (K)	**Z_0^{O-Fe} (Å)**	**Posisi awal**	**Posisi akhir**	**E_{ads} (eV)**	**Z'^{O-Fe} (Å)**
293	1	lb	th	-4,172	0,4653
	1,15	lb	th	-3,565	0,8863
313	1	lb	th	-2,788	1,6427
	1,15	lb	th	-2,436	1,9435
333	1	lb	lb	-3,926	0,8822
	1,15	lb	lb	-3,414	1,1051

Energi adsorpsi adalah besar energi tarik-menarik yang dihasilkan oleh suatu reaksi kimia antara adsorban dan adsorbat yang mengindikasikan seberapa kuat energi ikat antara adsorban dan adsorbat. Berdasarkan tabel 4.4 dan gambar 4.23 kondisi adsorpsi O pada Fe(110) yang memiliki energi adsorpsi paling kecil yaitu pada suhu 313 K saat posisi Z_0^{O-Fe} adalah 1,15 Å dengan nilai -2,436 eV, dan posisi akhir atom O sebesar 1,9435 Å di atas permukaan Fe. Sedangkan energi adsorpsi terbesar dihasilkan oleh simulasi pada suhu 293 K saat posisi posisi z^O adalah 1,0 Å dengan nilai -4,172 eV,dan posisi akhir atom O sebesar 0,4653Å di atas permukaan Fe. Dari pernyataan tersebut dapat dikatakan bahwa energi ikat paling kuat dihasilkan saat atom O diletakkan 1,0 Å diatas permukaan Fe dan berada pada suhu 293 K atau 20°C.

Berdasarkan rentang energi yang dihasilkan dalam penelitian ini yaitu, (--2,436 eV) – (-4,172eV) maka jenis adsorpsi yang terjadi pada simulasi dinamika molekuler antara Fe dan O merupakan adsorpsi kimia (Keller & Staudt, 2005), sesuai dengan tabel 2.1. Jika mengacu pada fungsi PW91 dan RPBE (Xu, et al., 2017) pada perhitungan Density Functional Theory (DFT), besar energi adsorpsi yang terjadi di posisi *long-bridge* yaitu sebesar -6,09eV (PW91) dan -5,48eV (RPBE) dan pada posisi *hollow* sebesar -6,09eV (PW91) dan -5,46eV (RPBE). Perbedaan energi adsorpsi yang cukup besar ini dapat disebabkan karena perhitungan DFT tidak memasukan faktor suhu (dihitung pada suhu 0 K). Pada simulasi dinamika molekular faktor suhu termasuk dalam perhitungan sehingga energi adsorpsi yang dihasilkan lebih rendah. Sedangkan jika dibandingkan dengan

penelitian dari Byggmastar pada suhu yang hampir sama (300 K) yang juga menggunakan model Potensial Tersoff, nilai energi adsorpsi yang dihasilkan tidak jauh berbeda dengan hasil penelitian ini. Pada penelitian ini digunakan Potensial Tersoff, dimana keunggulan dari model potensial ini adalah memperhitungkan bilangan koordinasi lokal dan sudut ikatan. Bilangan koordinasi lokal dan sudut ikatan berkaitan dengan nilai koordinasi efektif yang dapat berpengaruh pada besarnya energi Potensial Tersoff yang dihasilkan sistem (Leibowitz, 2017).

Sudah diketahui bahwa adsorpsi merupakan proses menempelnya adsorbat dipermukaan adsorben. Jika energi adsorpsi besar, maka juga berdampak pada besarnya kekuatan ikat adsorbat yang akan terikat dipermukaan adsorben. Jadi, semakin besar energi adsorpsi sistem Fe+O, maka akan semakin banyak atom oksigen yang akan menggumpal di permukaan Fe. Oksigen merupakan salah satu senyawa dimana ketika bereaksi dengan permukaan logam dapat mengakibatkan korosi. Proses korosi antara Fe dan O dapat dijelaskan secara elektrokimia (subbab 2.2). Dari keenam sistem yang disimulasikan, sistem dengan kondisi suhu 293K memiliki energi paling besar untuk mengikat atom O di permukaan Fe. Sehingga pada kondisi ini, memungkinan Fe mengalami korosi akibat O menjadi lebih besar.

Energi adsorpsi tidak memiliki hubungan langsung dengan laju korosi, karena energi adsorpsi hanya menunjukkan seberapa kuat energi ikat antara Fe dengan oksigen. Semakin negatif (-) nilai energi adsorpsi maka energi ikatnya akan semakin kuat. Hal ini mengindikasikan seberapa kuat atom oksigen menempel dipermukaan Fe. Hubungan antara adorpsi dan korosi dapat dilihat dari persentase banyaknya oksigen yang teradsorp di permukaan Fe. Adanya oksigen yang terlarut dapat menyebabkan korosi pada logam, seperti laju korosi pada mild stell alloys akan bertambah seiring dengan meningkatnya kandungan oksigen (Takeuchi & Whillock, 2002).

BAB V
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Setelah semua penelitian yang dilakukan, dapat diambil kesimpulan yaitu:

a. Untuk mendapatkan pemodelan molekular dinamik dari adsorpsi atom O pada permukaaan Fe(110) terdapat tiga tahap yang harus dilakukan yaitu: menentukan stabilitas dari *bulk* Fe, membuat daerah *free surface* untuk meletakkan atom O, serta yang terakhir adalah inisiasi adorpsi atom O pada Fe(110). Pada tahap yang terakhir ini, atom O diletakan di posisi *long bridge* dengan z^O setinggi 1,0 Å dan 1,15 Å diatas permukaan Fe(110).

b. Energi adsorpsi paling besar terjadi pada suhu 293 K dengan z^O sebesar 1,0Å dari atas pemukaan Fe(110). Sedangkan energi adsorpsi paling kecil terjadi pada suhu 313 K dengan z^O sebesar 1,15Å dari atas pemukaan Fe(110). Masing-masing nilai energi adsorpsi yang diperoleh adalah -4,172 eV dan -2,436 eV.

5.2 Saran

Adapun saran dari penulis untuk penelitian lebih lanjut adalah :

a. Sistem adsorpsi O pada Fe(110) dapat menjadi referensi awal dalam membuat sistem absorpsi atau bahkan korosi Fe akibat HNO_3 dengan menggunakan metode dinamika molekuler

b. Menerapkan model potensial dari hasil perhitungan DFT untuk dapat memberikan hasil yang lebih stabil dan akurat.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

Al-Ameer, N. (2011). The Effect of Temperature and pH on the Corrosion Rate of Carbon Steel in 1 M NaCl +. *Al-Taqani, 24*(3), 128-138.

Bansal, R., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption.* Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.

Blonski, P., Kiejna, A., & Hafner, J. (2005). Theoritical study of oxygen adsorption at the Fe(110) and (100) surface. *Surface Science, 590*(1), 88-100.

Byggmastar, J., Nagel, M., & Albe, K. (2019). Analytical Interatomic Bond-Order Potential for Simulations of Oxygen Defect in Iron. *Journal of Physics Condensed Matter, 31*(21), 215401.

Cerofolini, G. F. (1974). Localized adsorption on hetero- geneous surfaces. *Thin Solid Films, 23*(2), 129-152.

Changing, W., Chang, D., Tang, C., Su, J., Zhang, Y., & Yu, J. (2011). Single Adatoms Adsorption and Diffusion on Fe Surface. *Journal of Modern Physics, 2*, 1067-1072.

Chemeuations. (2020, 01 31). Retrieved 01 31, 2020, from chemequations.com

Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). The interactions of microplastics and chemical pollutants. In C. B. Crawford, & B. Quinn, *Microplastic Pollutants* (pp. 131-157). Amsterdam: Elsevier.

Emami, M. (2012). An experimental and Theoritical Investigation of Corrosion Mechanism in a Metal Stack. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 9*(3), 58-66.

Encorlessi, F. (n.d.). *A Molecular Dynamic Primer*. Retrieved from http://www.sissa.it/furio/md

Fehske, H., Schneider, R., & Weibe, A. (2008). Reactive Potentials. In *Computational Many-Particle Physics* (pp. 13-14). New York: Springer.

Fujihara, T. (1926). Passivity of Iron by Dilute Natric Acid. *Industrial and Engineering Chemistry, 18-1*, 62-63.

Gai, W., & Guo, R. (2014). The Basic Theories of Molecular Dynamics Simulation. *Applied Mech. Mater., 444-445*, 1483-1488.

Ganapathy, V. (1994). *Steam Plant Calculation Manual: 2nd. Edition, Rvised and Expanded.* Marcel Decker Inc.: ISBN 0-247-9147-9.

Gilliland, E. R. (1974). Diffusion on Surface. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically Adsorbed Gases. *Industrial Engineering Chemistry Fundamental, 13*(2), 95-99.

Gonzalez, M. A. (2011). Force fields and molecular dynamics simulation. *SFN 12*, 169-200.

Heile, J. (1992). *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods.* John Wiley & Sons, Inc.

Huijbregts, W., & Leferink, R. (2004). Latest advances in the understanding og acid dew point corrosion: corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 51 No.3, pp. 173-188.

Jakubov, T., Kabanova, O., & Serpinsky, V. (1981). Temperature dependence of adsorption. *Journal of Colloids and Interface Science, 79*(1), 170-177.

Jaroniec, M. (1983). Physical adsorption on heterogeneous solids. *Adv. Colloid Interface Sci., 18*(3-4), 149-225.

Jones, D. (1996, 12 04). *Principles and Prevention of Corrosion.* Upper Saddle River: Prentice Hall.

Kaesche, H. (2003, 12 12). Chemical Thermodynamics of Corrosion. In *Corrosion of Metals. Engineering Materials and Processes.* (pp. 11-55). Berlin Heidelberg: Springer.

Keller, J., & Staudt, R. (2005). *Gas adsorption equilibria; Experimental methods and Adsorptive isotherms.* Boston, USA: Springer Science + Bussines Media, Inc.

Khanna, V., Ranganathan, S., & Petrovsky, N. (2019). Molecular Dynamic. *Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology, 2*, 585-600.

Kiang, Y. H. (1981). Predicting Dew Points of Acid Gases. *Chemical Engineering Journals*, 127.

Leferink, W. M. (2004). Latest Advances in the Understanding Of Acid Dewpoint Corrosion: Corrosion and Stress Corrosion Cracking in Combustion Gas Condensates. *Anti-Corrosion Methods and Materials. V, 51*, 173-188.

Leibowitz, M. (2017). *Tersoff*. Retrieved from Tersoff - Potensials 0.1 Documentation: https://interatomic-potentials.readthedocs.io/en/latest/doc/tersoff.html

Levy, E., Bilirgen, H., Kessen, M., & Hazell, D. (2011). Heat Exchangers for Cooling Boiler Flue Gas to Temperatures Below the Water Vapor Dewpoint. *Proceedings of the ASME 2011 Power Conference* (pp. 1-7). Colorado, USA: ASME.

Li, H. j., Niu, L., & Wu, Y. C. (2018). Adsorption Activity and Molecular Dynamics Study on Anti-corrosion Mechanism of Q235 Steel. *Chemical Research in Chinese University, 34(5)*, 817-822.

Okita, N. (2008). Dew Point for Flue Gas of Power Plant Exhaust. *ICRN 23th.* Yokohama, Japan: IAPWS.

Ossowski, T., & Kiejna, A. (2015). Oxygen Adsorption on Fe(110) Surface Revisited. *Surface Science, 637-638*, 35-41.

Patil, D., & Sharma, A. (2011). Study on the Corrosion Kinetics of Iron in Acid and Base Medium. *E-Journal of Chemistry, 8*(S1), S358-S362.

Roberge, P. R. (1999). *Handbook of Corrosion Engineering.* New York: McGraw-Hill.

Rutter, N. (2020). *Examples of lattice planes*. Retrieved June 7, 2020, from DoITPoMS: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/printall.php

Seidel, A., & Carl, P. S. (1989). The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous. adsorbents. *Chemical Engineering Science, 44*(1), 189-194.

Singh, A., Ansari, K., Xu, X., & Sun, Z. (2017). An impending inhibitor useful for the oil and gas production industry: Weigh loss, elektrochemical, surface, and quantum chemical calculation. *Scientific Report, 7*, 14904.

Stote, R., Dejaegere, A., Kuznetsov, D., & Falquet, L. (1999, 10 26). *Molecular Dynamic Simulations*. Retrieved from CHARMM: https://embnet.vital-it.ch/MD_tutorial/

Stukowski, A., & Erhart, P. (2018). *Tersoff Potential*. Retrieved from atomicrex: https://atomicrex.org/potentials/tersoff.html

Sulcius, A. (2015). Reactions of Metals in Nitric Acid: Writing Equations and Calculating Electromotive Force of Redox Reaction. *J. Chem. Educ., 92*(12), 1971–1972.

Takeuchi, M., & Whillock, G. O. (2002). Calculation of HNO2 Concentration from Redox Potential in HNO3-H2O System as an Aid to Understanding the Cathodic Reaction of Nitric Acid Corrosion. *Zairyo-to-Kankyo, 51*(12), 549-554.

Tandiayu, Y. E. (2019). Studi Penanggulangan Korosi Pada Jalur Off-Gas dengan Bahan Bakar Pulverized Coal di Unit Pengolahan Nikel Rotary Dryer PT. VALE INDONESIA TBK. *Thesis Magister*. Surabaya: ITS.

Targetjee. (2019). Retrieved from Isobaric Adsorption: https://www.toppr.com/guides/chemistry/surface-chemistry/adsorption-isotherm/

Toppr. (2020). *Isoterm Adsorption*. Retrieved from Toppr: https://www.toppr.com/guides/chemistry/surface-chemistry/adsorption-isotherm/

Verhoff, F., & Banchero, J. (1974). Predicting Dew Point of Acid Gases. *Chem. Eng. Prog., 70*(8), 71-72.

Xiang, B., Zhang, M., Yang, H., & Lu, J. (2016). Prediction of Acid Dew Point in Flue Gas of Boilers Burning Fossil Fuels. *energy and fuels*, 1-9.

Xu, Lang, Kirvassilis, D., Bai, Yunhai, & Mavrikakis, M. (2017). Atomic and Molecular Adsorption on Fe(110). *Surface Science, 667*, 54-65.

Yang, R. T. (2003). *Adsorbens: Fundamentals and Applications.* Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.

Yu, M. E. (2019, 07 09). *Materials Square Tech Blog*. (Materials Square) Retrieved 07 15, 2020, from https://blog.virtuallab.co.kr/en/2019/07/09/10-adsorption-energy-and-surface-energy-obtained-through-slab-structure/

Yu, Q., & Tang, X. (2009). Equilibrium and heat of adsorption of phosphine on CaCl2-modified molecular sieve. *Asia-Pasific Journal of Chemical Engineering, 4*(5), 612-617.

Zhao, S., Zhao, Y., Han, Y., An, C., Wei, J., & Yao, Y. (2016). Prevention of stack corrosion under wet flue gas desulfurization conditions in a coal-fired power

plant: performance analysis and comparative study. *Environmental System Research*, *5*(21), 1-11.

Zuo, W., Zhang, X., & Li, Y. (2020). Review of flue gas acid dew-point and related low temperature corrosion. *Journal of the Energy Institute*, *93*(4), 1666-1677.

LAMPIRAN

A. Kode LAMMPS

```
# dimensions and boundary conditions
dimension     3
boundary      p p p
units         metal

# create geometry
lattice       bcc 2.830 orient x 1 -1 0 orient y 0 0 -1 orient z 1 1 0
region        total block 0 10 0 10 0
region        substrate block 0 10 0 10 0 10
region        vacuum block 0 10 0 10 10 20
region        surface1 block 0 10 0 10 0 8
create_box    2 total
create_atoms  1 region substrate
create_atoms  2 single 5 5 11
mass          1 55.845      # Atom mass Fe
mass          2 15.999      # Atom mass O
group         substrate region substrate
group         freeze region surface1

# force field
pair_style    tersoff/zbl
pair_coeff    * * Fe.tersoff.zbl Fe O

# give initial velocities from a Maxwell distribution for the specified temperature
velocity      all create 293.0 887723

#minimize to energy stability
min_style cg
```

```
minimize 0.0 1.0e-8 1000 100000

# fixes to be invoked throughout the simulation

fix             1 all npt temp 293.0 293.0 0.1 iso 0.0 0.0 100.0

#Static Fe freeze
velocity        freeze set 0.0 0.0 0.0 units box
fix             3 freeze setforce 0.0 0.0 0.0

# specify timestep and output of thermodynamic data and per-atom data
timestep        0.0015
thermo          100
thermo_style    custom step temp etotal press vol pe ke evdwl

dump            1 all custom 1000 dump6293.cobaFe id type xs ys zs

# first run some thousand time-steps to relax the system initially
run             800000
```

BIODATA PENULIS

Nama penulis adalah Qory Cipta Scientika. Dilahirkan di Sampang, 03 November 1997. Penulis menyelesaikan pendidikan sekolah dasar pada tahun 2010 di SDN Gunongsekar I Sampang, pada tahun 2013 lulus dari sekolah menengah pertama di SMP Negeri 1 Sampang, dan pada tahun 2016 penulis menamatkan pendidikan di sekolah mengeah atas di SMA Negeri 1 Pamekasan. Penulis mampu menyelesaikan gelar sarjana teknik pda tahun 2020 di Departemen Teknik Fisika, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, dengan judul tugas akhir "Analisis Pengaruh Suhu Reaksi HNO_3 dan Fe Terhadap Adsorpsi Atom O pada Atom Fe(110) dengan Metode Dinamika Molekuler. Bagi pembaca yang memiliki kritik, saran, maupun diskusi lebih lanjut berkaitan dengan tema tugas akhir ini, dapat menghubungi penulis melalui email qorycipta.s@gmail.com.