

STUDI TEORITIS MOLEKUL FNO₂ DAN FONO

Juliandri, Adji Anggono Raras

Jurusan Kimia FMIPA UNPAD

Jl. Raya Bandung-Sumedang Kilometer 21, e-mail: juliandri@unpad.ac.id

Abstrak

Density Functional Theory (DFT) telah digunakan untuk mempelajari molekul FNO₂ dan FONO secara teoritis. Empat metoda (B3LYP, B3PW91, PBEPBE, dan BLYP) digunakan untuk menentukan geometri dan sifat-sifat energetik dari molekul FNO₂, *cis*-FONO dan *trans*-FONO. Bentuk transisi antara *cis*- dan *trans*-FONO juga dipelajari. Dalam penentuan geometri *cis*-FONO, metoda hybrid DFT (B3LYP dan B3PW91) memberikan hasil yang lebih akurat dibandingkan dengan metoda *Generalized Gradient Approximation* (BLYP dan PBEPBE). Sedangkan untuk geometri *trans*-FONO dan FNO₂ semua metoda memberikan hasil yang sangat baik bila dibandingkan dengan data hasil eksperimen. Analisa energetik menunjukkan bahwa FNO₂ memiliki energi yang paling rendah di antara isomer, dan bentuk *cis*- lebih stabil dibandingkan dengan bentuk *trans*-FONO. Panas pembentukan, energi ionisasi dan afinitas elektron yang diperoleh dari hasil perhitungan memberikan hasil yang mendekati hasil eksperimen. Dengan demikian penelitian ini menunjukkan bahwa metoda DFT dapat digunakan untuk memperkirakan geometri dan sifat-sifat energetik senyawa yang mengandung halogen dan nitrogen oksida.

Kata kunci: DFT, geometri, FONO, FNO₂.

PENDAHULUAN

Ozon dikenal sebagai senyawa yang berpengaruh besar di atmosfer [1-3]. Ozon dapat menyerap radiasi sinar ultra violet dengan panjang gelombang 240-280 nm yang berasal dari matahari [1]. Radiasi sinar ultra violet ini dapat merusak mikro organisme dan sel permukaan binatang maupun tanaman. Di samping itu sinar ultra violet ini dapat menyebabkan kanker kulit pada spesies tertentu. Penelitian tentang penipisan lapisan ozon melaju dengan pesat setelah disadari bahwa beberapa senyawa kimia yang terlepas ke udara bisa menyebabkan hancurnya lapisan ozon tersebut.

Upaya untuk mempelajari pengaruh senyawa kimia itu terhadap lingkungan diperkuat dengan kekhawatiran terjadinya peningkatan penyakit kanker kulit sebagai akibat penggunaan chlorofluorocarbons (CFCs) [4]. Kekhawatiran ini memuncak pada tahun 1970-an dan mendorong pembatasan pemakaian senyawa tersebut. Penemuan tentang berlobangnya lapisan ozon di atmosfer telah menjadi bahan diskusi yang cukup hangat [5]. Penggunaan CFC telah menjadi contoh bagaimana manusia bisa merusak atmosfer yang membawa dampak global bagi kehidupan.

Senyawa halogen oksida telah menjadi subjek penelitian cukup lama, bahkan sebelum perannya dalam penipisan lapisan ozon ditemukan. Keberadaan radikal ClO pertama kali ditemukan oleh Bodenstein dan kawan-kawan pada tahun 1920-an [6-7]. Senyawa ini ditemukan berperan aktif dalam reaksi perusakan lapisan ozon oleh Stolarski dan Cicerone [8] serta by Molina and Rowland [9-11]. Secara general gas-gas yang

mengandung atom halogen dapat melepaskan atom halogen tersebut ke atmosfer. Selanjutnya radikal halogen oksida terbentuk dari reaksi atom halogen (X) dengan ozon $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$. Radikal XO selanjutnya terlibat dalam multi reaksi yang menyebabkan penipisan lapisan ozon.

Nitrogen oksida diharapkan dapat bereaksi dengan halogen membentuk senyawa nitril halida yang dapat menghambat reaksi antara ozon dengan halogen. Penelitian tentang senyawa nitril fluorida sangat jarang ditemukan di literatur, baik secara teori maupun eksperimen. Hal ini disebabkan oleh sulit menemukan bentuk optimum senyawa tersebut [12]. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari senyawa tersebut melalui perhitungan teoritis terhadap sifat geometri dan energetiknya. Ada empat molekul yang menjadi objek penelitian ini, yaitu *cis* dan *trans*-FONO, FNO₂ dan bentuk transisi antara *cis* dan *trans*-FONO.

METODE PENELITIAN

Pada tahun 1983 Density Functional Theory (DFT) hanyalah satu catatan kaki kecil dalam literatur kimia kuantum [13]. Metoda struktur elektronik yang menggunakan kerapatan elektron ini mula-mula dikembangkan oleh Thomas-Fermi [14-15] dan Thomas-Fermi-Dirac [16]. Teori yang berkaitan juga dikembangkan oleh Gaspar [17] dan Slater [18]. Dalam beberapa tahun saja DFT berubah menjadi salah satu metoda komputasi yang paling banyak digunakan dalam penelitian kimia dan fisika teoritik [19].

DFT modern didasarkan pada teori yang dikemukakan oleh Hohenberg dan Kohn [20] dimana nilai-nilai mekanika kuantum yang

bisa ditentukan ditulis sebagai fungsi dari kerapatan elektron $\rho(\mathbf{r})$. Melalui aplikasi prinsip variasi Hohenberg dan Kohn telah membuktikan bahwa kerapatan electron dapat digunakan untuk menentukan sifat-sifat molekul. Secara garis besar DFT dapat dibagi dalam 3 kategori yaitu; Local Density Approximation (LDA), Generalised Gradient Approximation (GGA) dan metoda hybrid.

Energi molekul dalam LDA dihitung dengan menggunakan persamaan

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr$$

dimana $\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$ adalah energi exchange correlation per electron, yang merupakan juga fungsi kerapatan elektron. Energi exchange dari LDA ini telah diusulkan oleh Slater [21] serta Parr dan Yang [22].

Generalised Gradient Approximation (GGA) juga dikenal sebagai pure DFT. GGA adalah pengembangan dari LDA, dimana energi molekul ditentukan dari persamaan

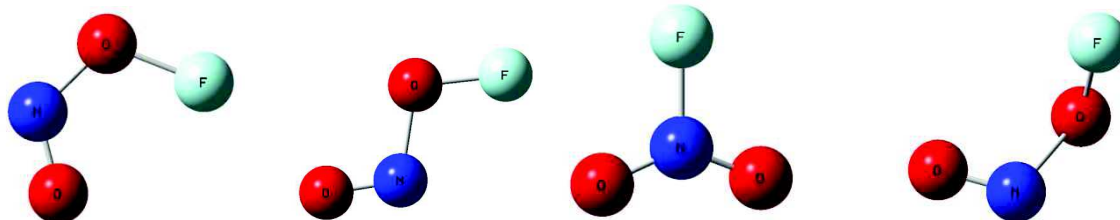
$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r), \dots) dr$$

Sementara itu metoda hybrid adalah gabungan antara GGA dengan Hartree-Fock atau hasil secara exact. Energi corelasi molekul dihitung dengan menggunakan persamaan

$$E_{xc} = a_0 E_x^{exact} + (1-a_0) E_x^{LSDA} + a_x \Delta E_x^{GGA} + E_c^{LSDA} + a_c \Delta E_c^{GGA}$$

dimana ΔE_x^{GGA} and ΔE_c^{GGA} adalah gradient correction GGA untuk exchange and correlation dan a_0 , a_x , serta a_c adalah parameter yang bisa disesuaikan [23].

Pada penelitian ini empat metode DFT yaitu, metoda hibrida B3LYP [24] dan B3PW91 [25] generalized gradient approximation BLYP [26] dan PBEPBE [27], serta satu metoda komposit G3B3[28] digunakan dalam perhitungan. Semua perhitungan dilakukan dengan menggunakan program Gaussian03 [29] dan basis set 6-311+G(2df) [30-32].



Gambar 1. Geometri molekul *cis*-FONO, *trans*-FONO, FNO₂, dan transisi antara *cis* dan *trans*-FONO

Dari hasil perhitungan akan didapatkan total energi dan geometri molekul. Dari data ini akan ditentukan potensial ionisasi, elektron affinity dan panas pembentukan molekul yang dianalisa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk molekul netral di sini hanya didiskusikan bentuk singletnya saja. Begitu juga untuk kation dan anion yang dianalisa adalah yang berada dalam bentuk dublet. Karena melibatkan molekul dengan bentuk dublet, di sini kami hanya mengambil struktur yang memiliki penyimpangan spin electron tidak lebih dari 10%. Karena pengaruh kontaminasi spin pada stuktur cukup signifikan dalam penentuan struktur dan energy. Total energy yang diperoleh dari output dikoreksi menggunakan zero potential correction serta factor koreksi yang sesuai untuk tiap-tiap metoda [33-35], kecuali untuk PBEPBE dan G3B3.

Geometri dari molekul yang dianalisa pada penelitian ini digambarkan dalam Gambar 1, sementara panjang ikatan dan sudut antar atom dipaparkan dalam Tabel 2. Dapat dilihat dari table tersebut, bahwa geometri optimum yang diperoleh dari metoda DFT ini sangat dekat dengan geometri molekul yang diperoleh dari hasil percobaan [36]. Di sini tidak ditampilkan geometri dari G3B3, karena metoda ini hanya dipakai untuk perbandingan energi bukan struktur. Metoda BLYP dan PBEPBE memberikan hasil yang kurang bagus untuk struktur *cis*, sementara sangat baik untuk stuktur lainnya. Sepertinya tidak terlihat interaksi antara F dan NO₂ pada kedua metoda tersebut, yang ditandai oleh sudut ONO yang berkisar pada 137°.

Pada Gambar 1 di atas diperlihatkan bahwa molekul *cis*-FONO, *trans*-FONO, dan FNO₂ adalah planar, sementara bentuk transisi antara *cis* dan *trans* tidak planar. Hal ini mendukung asumsi bahwa dimungkinkan untuk terjadi perubahan dari bentuk *cis* ke *trans* apalagi dengan selisih energy yang relatif rendah seperti terlihat dalam Tabel 1.

Tabel 1. Energi relatif senyawa FNO₂ dan FONO (kkal/mol)

Metoda	FNO ₂	<i>cis</i> -FONO	<i>trans</i> -FONO	Transisi
B3LYP	0.00	40.24	43.27	54.26
B3PW91	0.00	42.83	46.76	58.97
BLYP	0.00	31.17	40.84	59.31
PBEPBE	0.00	34.76	46.29	52.10
G3B3	0.00	37.49	40.26	
Eksperimen [37]	0.00	41.85		

Tabel 2. Panjang dan sudut ikatan molekul netral

Metoda	Sudut dan Panjang Ikatan				
	Parameter	<i>cis</i> -FONO	<i>trans</i> -FONO	Transisi	FNO ₂
B3LYP	F-O (Å)	1,4440	1,4064	1,4225	
	F-N (Å)				1,4796
	O-N (Å)	1,3944	1,5122	1,6776	1,1748
	N-O (Å)	1,1589	1,1485	1,1262	1,1748
	FON (°)	113,46	105,01	99,47	
	ONO (°)	118,27	108,18	109,64	136,25
	D (°)			86,58	
B3PW91	F-O (Å)	1,4504	1,3933	1,4084	
	F-N (Å)				1,4599
	O-N (Å)	1,3422	1,4793	1,6505	1,1722
	N-O (Å)	1,1632	1,1508	1,1267	1,1722
	FON (°)	114,52	105,22	99,47	
	ONO (°)	119,99	108,20	109,64	135,96
	D (°)			86,49	
BLYP	F-O (Å)	1,7742	1,4370	1,4559	
	F-N (Å)				1,5566
	O-N (Å)	1,2081	1,6179	1,7705	1,1884
	N-O (Å)	1,1880	1,1563	1,1377	1,1884
	FON (°)	117,79	105,76	98,19	
	ONO (°)	137,31	108,07	109,79	137,37
	D (°)			86,26	
PBEPBE	F-O (Å)	1,7529	1,4167	1,4337	
	F-N (Å)				1,5225
	O-N (Å)	1,1995	1,5559	1,7264	1,1839
	N-O (Å)	1,1823	1,1599	1,1325	1,1839
	FON (°)	117,71	105,95	97,91	
	ONO (°)	137,78	107,84	109,67	137,01
	D (°)			86,18	
Eksperimen [35], [37]	F-O (Å)	1,456	1,409		
	F-N (Å)				1,40
	O-N (Å)	1,376	1,518		1,21
	N-O (Å)	1,161	1,148		1,21
	FON (°)	114,1	105,0		
	ONO (°)	119,0	107,9		129,5

Tabel 3. Potensial Ionisasi dan Affinitas Elektron senyawa *cis*-FONO, *trans*-FONO, dan FNO₂ (eV)

Fungsi	Parameter	bentuk molekul		
		<i>cis</i> -FONO	<i>trans</i> -FONO	FNO ₂
B3LYP	IP	12,07	12,77	13,15
	EA	1,45	1,58	2,12
B3PW91	IP			13,07
	EA			1,89
BLYP	IP			12,78
	EA			2,105
PBEPBE	IP			12,77
	EA			1,84
G3B3	IP	1,17	1,30	13,53
	EA			1,89
Eksperiment [37-38]	IP			13,09
	EA			

Tabel 4. Panas pembentukan senyawa FNO₂ dan FONO (kkal/mol)

Metoda	FNO ₂		FONO	
	$\frac{1}{2} F_2 + NO_2 \rightarrow FNO_2$	$F + NO_2 \rightarrow FNO_2$	$\frac{1}{2} F_2 + NO_2 \rightarrow FONO$	$F + NO_2 \rightarrow FONO$
B3LYP	-26.82	-25.39	13.42	14.85
B3PW91	-28.56	-26.97	14.28	15.87
BLYP	-27.48	-32.53	3.69	-1.36
PBEPBE	-31.45	-43.12	3.30	-8.30
G3B3	-21.02	-19.32	16.47	18.17
Eksperiment [37-38]	-25.90 ± 4.98		15.95	

Untuk sifat-sifat energetik di sini dihitung potensial ionisasi, affinitas electron dan panas pembentukan senyawa netral. Untuk penentuan panas pembentukan, tidak dipisahkan antara *cis* dan *trans*-FONO. Sifat-sifat energetic tersebut dapat dilihat pada Tabel 3 dan 4. Pada Tabel 3 terlihat bahwa tidak semua metoda dapat memperkirakan nilai potensial ionisasi dan affinitas electron FONO. Hal ini dikarenakan oleh tidak semua metoda bisa memprediksi optimum geometri dari setiap isomer yang mungkin. Seperti yang sudah dinyatakan oleh peneliti terdahulu [12] bahwa penelitian tentang FONO adalah suatu hal sulit. Yang mudah dibandingkan dari table ini adalah nilai potensial ionisasi dan affinitas electron FNO₂. Seperti yang diduga B3LYP dan B3PW91 memberikan nilai potensial ionisasi yang dekat dengan hasil eksperimen, bahkan lebih akurat dibandingkan dengan hasil metoda composit G3B3 yang terkenal akurat. Hal ini telah bisa diprediksi sebelumnya dari perbedaan struktur yang didapat oleh BLYP dan PBEPBE seperti yang terlihat dalam Tabel 2.

Panas pembentukan FNO₂ dan FONO dihitung menggunakan dua reaksi seperti yang dituangkan dalam Tabel 4. Sama seperti potensial ionisasi dan affinitas electron, metoda B3LYP dan B3PW91 tetap

memberikan nilai yang terbaik diikuti oleh G3B3. Sementara Metoda BLYP dan PBEPBE bisa dikatakan memberikan hasil yang tidak memuaskan terutama sekali untuk FONO. Hasil ini juga terkait erat dengan struktur yang dihasilkan oleh kedua metoda tersebut seperti yang sudah diuraikan di atas.

SIMPULAN

Dapat disimpulkan bahwa metoda DFT memberikan hasil yang sangat baik untuk penentuan geometri dan energetik senyawa FNO₂ dan FONO. Metoda B3LYP dan B3PW91 memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan G3B3 untuk kasus ini. Sementara itu metoda BLYP dan PBEPBE menghasilkan nilai yang kurang tepat untuk penentuan sifat energetic molekul. Juga dapat disimpulkan bahwa FNO₂ memiliki energy yang lebih rendah dibandingkan FONO, dan *cis*-FONO lebih stabil dibandingkan *trans*-FONO

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada proyek I-MHERE Jurusan Kimia FMIPA Unpad yang sudah membiayai kegiatan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres: an Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites*, 3rd ed, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [2] P. Warneck, *Chemistry of the Natural Atmosphere*, 2nd ed, Academic Press, San Diego, 2000.
- [3] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [4] H. Slaper, G. J. M. Velders, and J. Matthijsen, *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **61**, 77.
- [5] M. B. McElroy, R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, and J. A. Logan, *Nature* 1986, **321**, 759.
- [6] M. Bodenstein, and G. Z. Kistiakowski, *Phys. Chem.* 1925, **116**, 371.
- [7] M. Bodenstein, P. Hardeck, and E. Padelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1925, **147**, 233.
- [8] R. S. Stolarski, and R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.* 1974, **52**, 1610.
- [9] F. S. Rowland, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1991, **42**, 731.
- [10] M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, 1974, **249**, 819.
- [11] L. T. Molina and M. J. Molina, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 433.
- [12] T. J. Lee, J.E Rice, C.E Dateo, *Mol. Phys*, 1996, **89**, 1359
- [13] R. G. Parr, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1983, **34**, 631.
- [14] E. Fermi, *Z. Phys.*, 1928, **48**, 73.
- [15] F. Bloch, *Z. Phys.*, 1929, **57**, 545.
- [16] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1930, **26**, 376.
- [17] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.*, 1954, **3**, 263.
- [18] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 385.
- [19] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed, Wiley, Weinheim, 2000.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 1964, **136**, 864. and W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A*, 1965, **140**, 1133.
- [21] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structures*, McGraw-Hill, New York, 1960, Vol 2.
- [22] R. G. Parr and W. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995, **46**, 701.
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372.
- [24] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 623.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 16533.
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- [28] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7650.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [30] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1980, **72**, 650.
- [31] A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 1980, **72**, 5639.
- [32] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 1984, **80**, 3265.
- [33] M. D. Halls, J. Velkovski, and H. B. Schlegel, *Theor. Chem. Acc.* 2001, **105**, 413.
- [34] A. P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 16502.
- [35] B. Galabov, Y. Yamaguchi, R. B. Remington, and H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem A*, 2002, **106**, 819.
- [36] R. R. Swardzewski, and W.B. Fox, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 29807.
- [37] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2000, **29**, 167.

[38] M. W. Chase Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998 Mono 9 Suppl 1.

TANYA JAWAB

Penanya : Agung Abadi K (UNPRI)

Pertanyaan :

Faktor apakah yang membedakan cis-FONO dan trans-FONO? Mana yang lebih stabil?

Jawaban :

Faktor yang membedakan cis dan trans hanya geometri molekul.