

STUDI PERHITUNGAN CELAH ENERGI SENYAWA KOMPLEKS BIS (DIBENZOILMETANATO) ZIRKONIUM MENGGUNAKAN METODE SEMI-EMPIRIS PM3

¹Tariza Humaira Tembusai, ²Muhammad Yusuf*, ³Muhammad Baghery Rafsanjani, ⁴Putri Octaviani, ⁵Inayah Wulandari, ⁶Lulu Arika Reka

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan

*Corresponding author: myusuf@unimed.ac.id

Abstrak. Kemajuan teknologi memberi dampak pada berbagai hal. Salah satu dampak kemajuan teknologi adalah munculnya inovasi baru dalam bidang kimia, yaitu kimia komputasi yang mengolaborasikan komponen dari konsep-konsep kimia dan eksperimen dengan bantuan perangkat komputer. Pada riset ini, *software* yang digunakan adalah *Hyperchem 8.0*. Metode yang digunakan adalah semi-empiris PM3. Penelitian ini bertujuan untuk menghitung nilai celah energi dan panjang gelombang maksimum dari ligan dibenzoilmetana dan senyawa kompleks bis(dibenzoilmetanato) zirkonium. Berdasarkan hasil perhitungan, diperoleh celah energi ligan lebih besar dibandingkan celah energi senyawa kompleks. Selanjutnya, panjang gelombang maksimum ligan lebih kecil dibandingkan panjang gelombang maksimum senyawa kompleks. Hasil yang diperoleh ini telah sesuai dengan teori, yaitu persamaan energi foton yang menyatakan bahwa energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang maksimum.

Kata kunci: bis(dibenzoilmetanato) zirkonium, celah energi, panjang gelombang, semi-empiris

Abstract. Technological advances have an impact on various things. One of the impacts of technological progress is the emergence of new innovations in the field of chemistry, namely computational chemistry, which combines components of chemical concepts and experiments with the help of computer devices. In this research, the software used is *Hyperchem 8.0*. The method used is semi-empirical PM3. This study aims to calculate the value of the band gap and maximum wavelength of dibenzoylmethanato ligand and bis(dibenzoylmethanato) zirconium complex compound. Based on the calculation results, the band gap of ligand is larger than the band gap of complex compounds. Furthermore, the maximum wavelength of the ligand is smaller than the maximum wavelength of the complex compound. The results obtained are in accordance with the theory, namely the photon energy equation, which states that energy is inversely proportional to the maximum wavelength.

Keywords: bis(dibenzoylmethanato) zirconium, band gap, semi-empirical, wavelength

1. PENDAHULUAN

Kimia komputasi merupakan salah satu bentuk inovasi baru dalam bidang kimia akibat kemajuan teknologi komputer yang telah berkembang pesat sejak akhir dekade. Kimia komputasi dapat digunakan untuk mensimulasikan suatu mekanisme reaksi kimia. Fenomena eksperimen kimia dapat dijelaskan dengan bantuan perangkat komputer dengan mengkolaborasikan antara komponen dari eksperimen dengan konsep-konsep kimia (Pongajow dkk, 2017;

Prianto, 2010). Salah satu *software* yang umum digunakan dalam kimia komputasi adalah *hyperchem*. *Hyperchem* dapat menghitung mekanisme reaksi dan pemodelan molekul menggunakan sistem operasi windows. *Hyperchem* memiliki beberapa metode perhitungan, seperti *ab-initio*, mekanik molekular, semiempiris, dan teori fungsional densitas (Pranowo, 2000).

Optimasi geometri struktur serta sifat sistem kimia dapat ditentukan menggunakan kimia komputasi. Pada eksperimen menggunakan komputer, perhitungan dimulai dalam bentuk

algoritma lalu dikonversi menjadi bahasa pemrograman. Perhitungan berbagai sifat molekul kompleks dengan hasil yang hampir serupa dengan eksperimen laboratorium dapat dilakukan dengan metode ini (Muslim & Sudarlin, 2019; Yusuf, 2017).

Tim riset kami telah melakukan penelitian terkait perhitungan celah energi dan panjang gelombang maksimum ligan bzac dan btfa serta masing-masing senyawa kompleksnya. Dari penelitian tersebut, diperoleh bahwa celah energi ligan lebih besar daripada senyawa kompleks dan panjang gelombang maksimum ligan lebih kecil daripada senyawa kompleks (Yusuf, 2023; Yusuf dkk, 2023).

Celah energi dapat berkurang dengan penambahan atom pusat pada ligan. Keberadaan atom pusat ini juga menyebabkan proses eksitasi elektron dari HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ke LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) menjadi lebih mudah. Kemudahan ini dikarenakan terjadi penyempitan jarak. Kebalikannya, panjang gelombang maksimum akan bertambah jika terdapat penambahan atom pusat pada ligan (Pamungkas & Sanjaya, 2013; Saputra & Sanjaya, 2014).

Selain itu, kajian teoritis terkait celah energi serta spektrum UV suatu senyawa telah dikerjakan oleh banyak peneliti. Beberapa senyawa yang telah diteliti diantaranya, yaitu: Co-phthalocyanine, Be-Porifin, Be-phthalocyanine (Khairani & Siregar, 2015; Siregar & S, 2019; Siregar & Sinaga, 2017), 8-hidroksiquinolin, porfirin terkonjugasi logam Ca (Pamungkas & Sanjaya, 2013; Sanjaya & Saputra, 2014).

Dalam riset ini akan dikerjakan studi komputasi berupa perhitungan celah energi dan penentuan panjang gelombang maksimum dari ligan dbzm dan senyawa kompleks bis(dibenzoilmetanato) zirkonium menggunakan metode semi empiris PM3.

2. METODOLOGI

Dalam riset ini, digunakan perangkat lunak (*software*) dan perangkat keras (*hardware*). *Hardware* yang digunakan adalah komputer yang memiliki RAM sebesar 4.00 GB, sistem operasi tipe 64 bit dengan O.S Windows v10. *Software* yang digunakan adalah Hyperchem 8.0. perhitungan yang dikerjakan meliputi visualisasi molekul, optimasi geometri, celah energi, dan spektra UV.

Optimasi Geometri

Tahap pertama yaitu pemodelan ligan dbzm dan senyawa kompleks bis(dbzm)₂Zr menggunakan *HyperChem*. Kemudian, molekul dikonversi menjadi bentuk 3 dimensi, lalu dioptimasi menggunakan *invoke model builder* yang terdapat di menu. Selanjutnya, dihitung optimasi geometri dari senyawa tersebut dengan metode semi-empiris PM3 (Yusuf & Nasution, 2022).

Penentuan Celah Energi

Saat konformasi stabil telah tercapai, selanjutnya dihitung energinya dengan cara mengklik menu *compute*, kemudian *orbitals*. Lalu dilakukan penyesuaian terhadap standar LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) dan HOMO (*highest unoccupied molecular orbital*) menjadi 0. Setelah itu, dipilih *labels* dan *plot*. Setelah diperoleh nilai LUMO dan HOMO, dilakukan perhitungan celah energi (Sanjaya & Saputra, 2014; Siregar & Sinaga, 2017).

Analisa Spektra UV (Transisi Elektronik)

Perhitungan spektra UV juga dilakukan setelah senyawa mencapai konformasi stabil. Langkah pertama yang dilakukan dengan mengklik menu *compute*, lalu *single point*. Kemudian dipilih *single point CI* dengan metode *singly excited*. Spektrum elektronik akan diperoleh setelah perhitungan dijalankan (Yusuf dkk, 2023).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

HASIL

Dari hasil penelitian diperoleh data seperti pada tabel 1 dan 2 berikut:

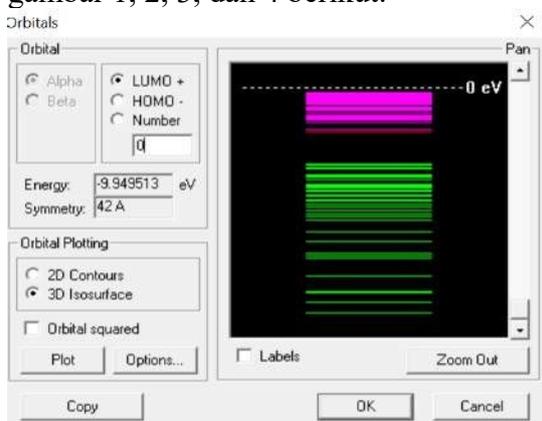
Tabel 1. Celah energi ligan dbzm dan bis(dbzm)₂Zr

Senyawa	E.LUMO (eV)	E.HOMO (eV)	Celah Energi (eV)
dbzm	-9.949513	-17.2489	7.29939
bis(dbzm) ₂ Zr	-8.87752	-14.67741	5.79989

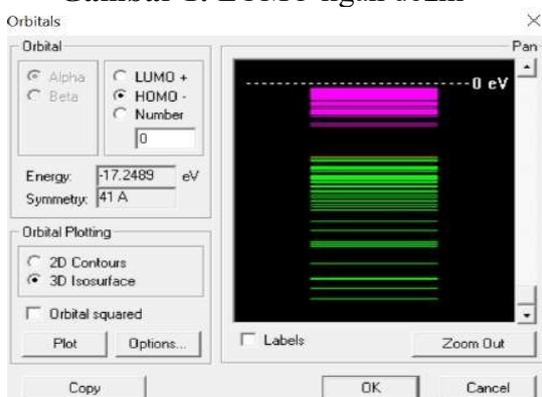
Tabel 2. Spektra UV ligan dbzm dan senyawa kompleks bis(dbzm)₂Zr Panjang Gelombang

Senyawa	Maksimum λ _{max} (nm)
dbzm	272.48
bis(dbzm) ₂ Zr	410.31

Data pada tabel tersebut diperoleh dari gambar 1, 2, 3, dan 4 berikut.



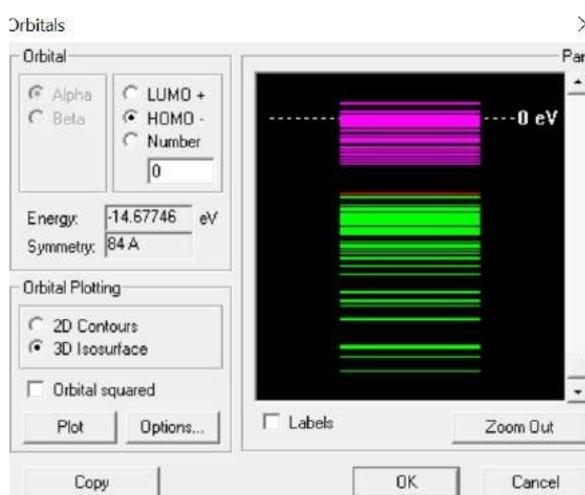
Gambar 1: LUMO ligan dbzm



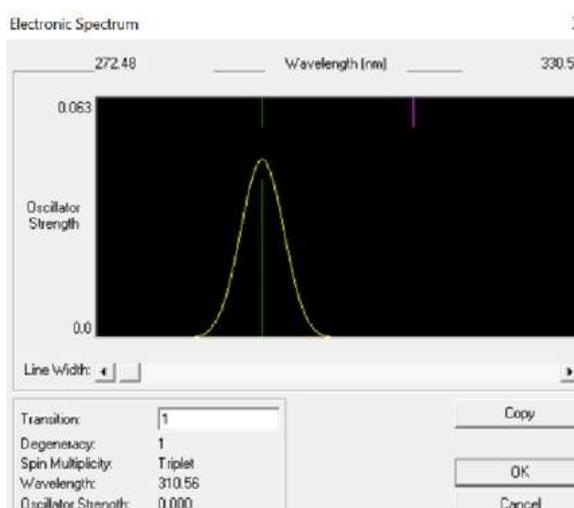
Gambar 2: HOMO ligan dbzm



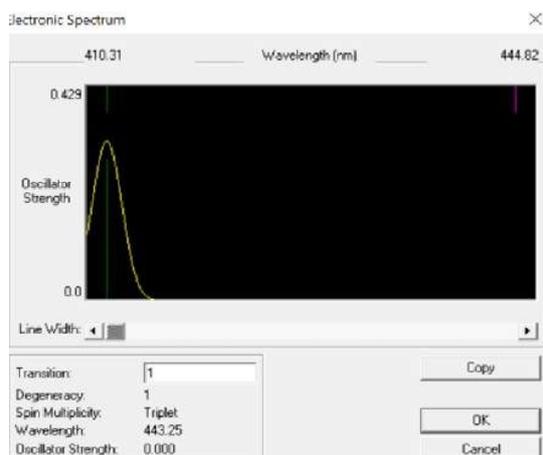
Gambar 3: LUMO senyawa kompleks



Gambar 4: HOMO senyawa kompleks



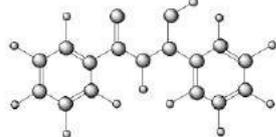
Gambar 5: Spektra UV ligan dbzm



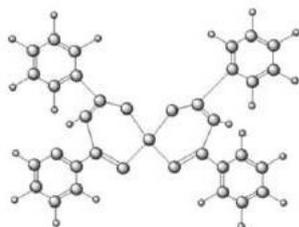
Gambar 6: Spektra UV senyawa kompleks

PEMBAHASAN

Pada langkah awal, dilakukan optimasi geometri menggunakan *Hyperchem*. Gambar 7 dan 8 berikut menunjukkan hasil optimasi geometri dari ligan dbzm dan bis(dbzm)₂Zr.



Gambar 7: Struktur hasil optimasi geometri ligan dbzm



Gambar 8: Struktur hasil optimasi geometri senyawa kompleks

Celah Energi

Dari data LUMO dan HOMO yang diperoleh, maka dapat dihitung celah energi pada ligan dan senyawa kompleks. Celah energi didefinisikan sebagai selisih antara nilai LUMO dan HOMO. Secara matematis dituliskan sebagai berikut (Yusuf, 2023).

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

Dari hasil perhitungan celah energi, dapat dilihat bahwa ligan dbzm memiliki celah energi lebih besar daripada senyawa

kompleks. Tingginya celah energi pada ligan dibandingkan dengan senyawa kompleks dikarenakan keberadaan atom pusat Zr pada senyawa kompleks yang secara signifikan dapat menurunkan celah energi sampai 5.79989 eV. Rendahnya celah energi senyawa kompleks mengindikasikan bahwa senyawa ini lebih mudah mengalami eksitasi elektron daripada ligan karena terjadi penyempitan jarak antara pita valensi dengan pita konduksi (Indriani & Fahyuan, 2018). Pita valensi terdiri atas tumpukan orbital kelompok HOMO, sedangkan pita konduksi terdiri atas tumpukan orbital kelompok LUMO (Sanjaya & Saputra, 2014).

Kesensitifan lebih tinggi akan cahaya dimiliki oleh senyawa dengan celah energi yang sempit. Oleh karena itu, pada bis(dbzm)₂Zr lebih mudah terjadi perpindahan elektron dari HOMO ke LUMO jika diberi energi dari luar. Sedangkan, pada ligan lebih sulit terjadi perpindahan elektron. Akibatnya, karakteristik senyawa kompleks akan berubah menjadi cenderung semikonduktor karena celah energi yang semakin rendah akan menyebabkan suatu senyawa menjadi bersifat lebih konduktor (Siregar & Sinaga, 2017).

Penelitian terdahulu yang telah dilaporkan oleh tim Borjas Navarez (2019) melakukan perhitungan celah energi pada senyawa yang memiliki atom pusat Zr. Senyawa ini merupakan hasil fragmentasi ZrCl₄ yang dianalisis menggunakan spektrometri massa. Berbagai senyawa yang diukur, yaitu ZrCl (0.46 eV), ZrCl₂ (3.84 eV), ZrCl₃ (3.53 eV), dan ZrCl₄ (4.35 eV). Hasil menunjukkan bahwa senyawa ZrCl dapat menjadi semikonduktor, sedangkan tiga senyawa lainnya merupakan isolator karena mempunyai celah energi di atas 3 eV.

Spektra UV Senyawa Kompleks Bis(dbzm)₂Zr

Dari data spektra UV yang diperoleh, dapat dilihat bahwa senyawa kompleks dapat menyerap cahaya yang memiliki panjang gelombang lebih tinggi

daripada ligan. Fenomena ini menandakan bahwa keberadaan atom Zr pada senyawa kompleks menyebabkan terjadinya peningkatan panjang gelombang maksimum. Berdasarkan penelitian yang telah dilaporkan oleh Yusuf (2023), panjang gelombang maksimum berbanding terbalik dengan celah energi.

$$E=h.c/\lambda$$

dengan: E = energi, c = kecepatan cahaya, h = tetapan planck, λ = Panjang gelombang

4. KESIMPULAN

Dari riset ini, diperoleh celah energi ligan sebesar 7.29939 eV dan celah energi senyawa kompleks sebesar 5.79989 eV. Nilai celah energi ligan lebih besar, berarti ligan lebih sulit melakukan eksitasi daripada senyawa kompleks. Kemudian, diperoleh spektra UV ligan sebesar 272.48

Data spektra UV yang diperoleh sejalan dengan persamaan energi foton yang menyatakan bahwa besarnya energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang maksimum. Secara matematis, persamaan tersebut dituliskan sebagai berikut (Yusuf dkk, 2023).

nm dan spektra UV senyawa kompleks sebesar 410.31 nm. Hasil spektra UV ini sejalan dengan persamaan energi foton yang menyatakan bahwa energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang maksimum.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Borjas Nevarez, R., Kim, E., Childs, B. C., Braband, H., Bigler, L., Stalder, U., Alberto, R., Weck, P.F., & Poineau, F. 2019. Zirconium chloride molecular species: combining electron impact mass spectrometry and first principles calculations. *SN Applied Sciences*. 1, 1-6.
- Indriani, D. & Fahyuan, H. D. 2018. Uji UV-Vis Lapisan TiO₂/N₂ Untuk Menentukan Band Gap Energy. *J. Online Phys.* 3(2), 6-10.
- Khairani, A. & Siregar, A.M. 2015. Studi Penentuan Indeks Bias Senyawa BePhthalocyanine Berdasarkan Celah Energi Menggunakan Metode Komputasi. *J. Einstein*. 1, 72-82.
- Muslim, M. I. 2019. Theoretical Study on the Use Cyano Acid Derivation as Electron Acceptors in Pelargonidin as Dye Compounds of Sensitized Solar Cells (DSSC). *J. Kim. Sains dan Apl.* 22, 123-128.
- Pamungkas, G. & Sanjaya, I.G.M. 2013. Kajian Teoritis Untuk Menentukan Celah Energi Porfirin Terkonjugasi Logam Kalsium Menggunakan Teori Fungsional Kerapatan (DFT). *Unesa J. Chem.* 2, 54-61.
- Pongajow, N. T., Juliandri, J., & Hastiawan, I. 2017. Penentuan geometri dan karakteristik ikatan senyawa kompleks Ni (II)- dibutilditiokarbamat dengan metode density functional theory. *Indonesian Journal of Applied Sciences*, 7.
- Pranowo, H.D. 2000. *Kimia Komputasi*. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Prianto, B. 2010. Pemodelan kimia komputasi. *Berita Dirgantara*, 8(1).
- Sanjaya, I Gusti Made & Saputra A.S., 2014. Kajian Teoritis Untuk Menentukan Celah Energi Kompleks 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi Dengan Menggunakan Teori Kerapatan Fungsional. *UNESA J. Chem. Vol. 3*, 1- 10.
- Siregar, A.M. & S, N.F., 2019. Kajian Teoretik Untuk Menentukan Indeks Bias Dari Semikonduktor Copper-

- Phthalocyanine Berdasarkan Celah Energinya. EINSTEIN e-JOURNAL 5.
- Siregar, A.M. & Sinaga, H.J. 2017. Studi Penentuan Semikonduktor Melalui Kajian Celah Energi Kompleks Senyawa Be-Porfirin Menggunakan Metode Komputasi Semiempiris ZINDO/1. EINSTEIN e-JOURNAL 5.
- Yusuf, M. & Nasution, A. K. 2022. An ab initio study of the reaction mechanism of 2 -methylbenzaldehyde acetalization with methanol. J. Pendidik. Kim. 14, 105–110.
- Yusuf, M. 2017. Studi Mekanisme Reaksi Oligomerisasi Gliserol Menggunakan Metode Ab Initio. J. Pendidik. Kim. 9, 236-243.
- Yusuf, M. 2023. Theoretical study to determine the band gap of the bis (benzoylacetone) zirconium complex compound using the PM3 semi-empirical computational method. Jurnal Pendidikan Kimia (JPKIM). 15(1), 23-28.
- Yusuf, M., Octaviani, P., & Rafsanjani, M. B. 2023. Studi perhitungan celah energi senyawa kompleks bis (benzoiltrifluoroaseton) zirkonium dengan menggunakan metode semi-empiris PM3. Einstein E- Journal, 11(1), 10-15.