



## Studi Perhitungan Celah Energi Senyawa Kompleks Bis(Benzoiltrifluoroaseton) Zirkonium Dengan Menggunakan Metode Semi-Empiris PM3

Muhammad Yusuf, Putri Octaviani, dan Muhammad Baghery Rafsanjani

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

[myusuf@unimed.ac.id](mailto:myusuf@unimed.ac.id)

Diterima: Desember 2022. Disetujui: Januari 2023. Dipublikasikan: Februari 2023.

### ABSTRAK

Salah satu pengaruh dari berkembangnya teknologi dan ilmu pengetahuan adalah munculnya bidang kimia baru yaitu kimia komputasi. Kimia komputasi adalah penggabungan antara unsur eksperimental dengan teori dalam suatu sistem kimia menggunakan perangkat komputer. Pada penelitian ini, digunakan software Hyperchem 8.0 (windows) dengan metode semi-empiris PM3 untuk menghitung celah energi senyawa kompleks bis(benzoiltrifluoroaseton)zirkonium ( $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$ ). Selain itu, dilakukan juga analisis spektrum ultraviolet (UV) pada senyawa kompleks tersebut untuk menentukan panjang gelombang maksimumnya. Berdasarkan hasil perhitungan, diperoleh celah energi ligan btfa lebih besar dibandingkan senyawa kompleks  $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$ . Sebaliknya, berdasarkan analisis UV diperoleh panjang gelombang maksimum kompleks  $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$  lebih panjang dibandingkan ligan btfa. Hasil data ini menunjukkan bahwa celah energi senyawa kompleks  $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$  berbanding terbalik dengan panjang gelombang maksimumnya.

**Kata Kunci:** Semi-empiris, bis(benzoiltrifluoroaseton)zirkonium, celah energi, dan UV

### ABSTRACT

*One of the effects of technological and scientific advancement is the emergence of a new field of chemistry, namely computational chemistry. Computational chemistry is the combination of experimental elements and theory in a chemical system using a computer device. In this study, Hyperchem 8.0 (Windows) software was used with the PM3 semi-empirical method to calculate the band gap of the bis(benzoyltrifluoroacetone)zirconium ( $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$ ) complex compound. In addition, an ultraviolet (UV) spectrum analysis was also carried out on the complex compound to determine its maximum wavelength. According to the calculations, the btfa ligand has a larger band gap than the  $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$  complex. In contrast, the maximum wavelength of the  $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$  complex was longer than that of the btfa ligand, according to UV analysis. Based on these findings, it appears that the  $\text{bis}(\text{btfa})_2\text{Zr}$  complex's band gap is opposite to its maximum wavelength.*

**Keywords:** Semi-empirical, bis(benzoyltrifluoroacetone)zirconium, band gap, and UV

### PENDAHULUAN

Dengan berkembangnya teknologi dan ilmu pengetahuan, menyebabkan banyaknya perubahan dalam kajian penelitian. Salah satunya adalah munculnya disiplin ilmu baru

yang biasa disebut dengan ilmu kimia komputasi. Kimia komputasi adalah perhitungan kimia yang dapat dilakukan dengan bantuan perangkat komputer untuk menjelaskan fenomena eksperimen kimia.

Eksperimen tersebut menggabungkan antara unsur eksperimen dengan teori-teori kimia.

Kimia komputasi juga dapat dimanfaatkan untuk menentukan optimasi geometri suatu struktur dan sifat suatu sistem kimia dengan adanya bantuan kimia komputasi. Dalam eksperimen komputer, perhitungan dilakukan dalam bentuk algoritma dan kemudian diubah menjadi bahasa pemrograman. Metode ini memungkinkan untuk menghitung berbagai sifat molekul yang kompleks dengan hasil yang hampir mirip dengan eksperimen laboratorium (Muslim and Sudarlin, 2019; Yusuf, 2017).

Perhitungan komputasi telah dilakukan oleh kelompok penelitian kami pada mekanisme reaksi asetilasi benzaldehida. Hasilnya, diperoleh jalur mekanisme reaksi keadaan antara dan produk benzaldehida dimetil asetal. Hasil ini akan dapat dimanfaatkan untuk menjelaskan tahapan mekanisme reaksi yang terjadi saat dilakukan percobaan asetilasi benzaldehida secara laboratorium (Yusuf, 2020; Yusuf and Kamil Nasution, 2022).

Sementara itu kajian teoritis mengenai celah energi dan spektrum UV pada suatu senyawa telah dilakukan oleh berbagai peneliti. Adapun senyawa yang telah dianalisis antara lain 8-Hidroksiquinolin, porfirin terkonjugasi atom logam Ca (Pamungkas and Sanjaya, 2013; Sanjaya, I Gusti Made Saputra, 2014), Be-Porfirin, Co-Phthalocyanine, Be-Phthalocyanine (Khairani and Siregar, 2015; Siregar and S, 2019; Siregar and Sinaga, 2017), dan  $ZrCl_4$  (Borjas Nevarez et al., 2019).

Pada penelitian ini dilakukan studi perhitungan komputasi celah energi pada senyawa kompleks bis(btfa) $_2$ Zr. Metode yang digunakan adalah semi empiris PM3. Selain itu, dilakukan juga perhitungan spectra UV untuk menentukan panjang gelombang maksimumnya.

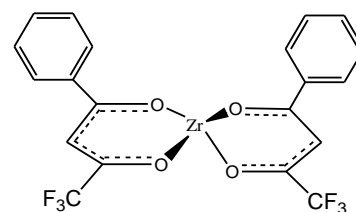
## METODE PENELITIAN

Perangkat yang digunakan dalam penelitian ini adalah perangkat keras dan lunak. Perangkat kerasnya adalah berupa

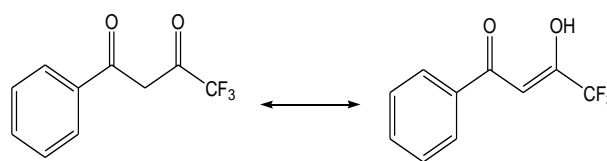
komputer dengan RAM 4.00 GB, sistem operasi tipe 64bit dengan O.S Windows v10. Sedangkan Hyperchem 8.0. digunakan sebagai perangkat lunak. Perhitungan komputasi yang dilaksanakan terdiri dari visualisasi molekul, optimasi geometri, UV, dan celah energi (Band Gap).

## Optimasi Geometri

Langkah pertama dalam penelitian ini yaitu pemodelan senyawa kompleks bis(btfa) $_2$ Zr dan ligan btfa pada perangkat lunak *HyperChem*. Setelah itu, molekul diubah ke bentuk 3D dan dioptimasi dengan menggunakan *invoke model builder* pada menu. Kemudian, dilakukan perhitungan optimasi geometri senyawa menggunakan metode semi-empiris PM3. Adapun struktur molekul senyawa kompleks bis(btfa) $_2$ Zr ditampilkan pada Gambar 1 dan 2 (Yusuf and Kamil Nasution, 2022).



Gambar 1. Struktur molekul senyawa kompleks bis(btfa) $_2$ Zr.



Gambar 2. Struktur molekul senyawa ligan btfa

## Penentuan celah energi (band gap)

Senyawa yang telah mencapai konformasi stabil selanjutnya dihitung celah energinya. Dipilih menu *compute*, lalu *orbitals* pada pilihan yang tersedia. Disesuaikan standard HOMO (*highest occupied molecular orbital*) dan LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) menjadi angka 0. Selanjutnya dipilih labels dan plot. Setelah itu,

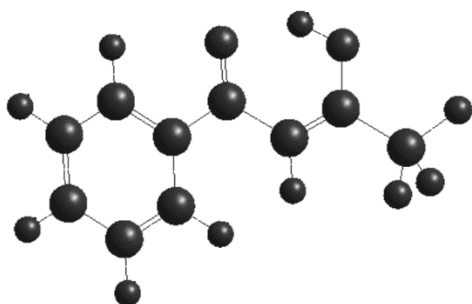
dihitung celah energi berdasarkan data energi LUMO ( $E_{LUMO}$ ) dan energi HOMO ( $E_{HOMO}$ ) (Sanjaya, I Gusti Made Saputra, 2014; Siregar and Sinaga, 2017).

### Analisis Spektra Transisi Elektronik (UV)

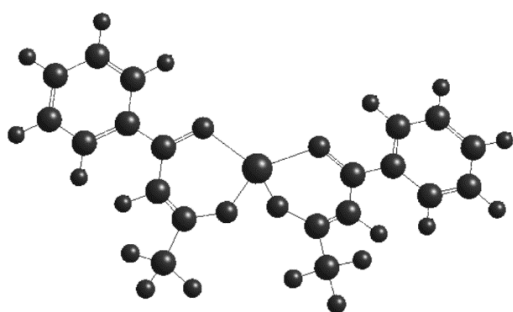
Senyawa yang telah mencapai konformasi stabil selanjutnya dihitung spektra transisi elektroniknya. Diawali dengan memilih menu *compute* selanjutnya *single point*. Setelah itu dipilih *Single Point CI* dengan metode *Singly excited*. Setelah perhitungan dijalankan akan menghasilkan spektrum elektronik.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum dilakukan perhitungan celah energi, pada tahap awal dilakukan optimasi geometri menggunakan software Hyperchem. Adapun hasil optimasi geometri ligan btfa dan kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr ditampilkan pada Gambar 3 dan 4.



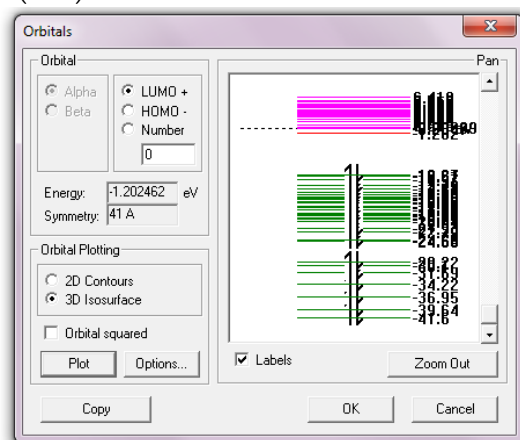
Gambar 3. Struktur hasil optimasi geometri ligan btfa



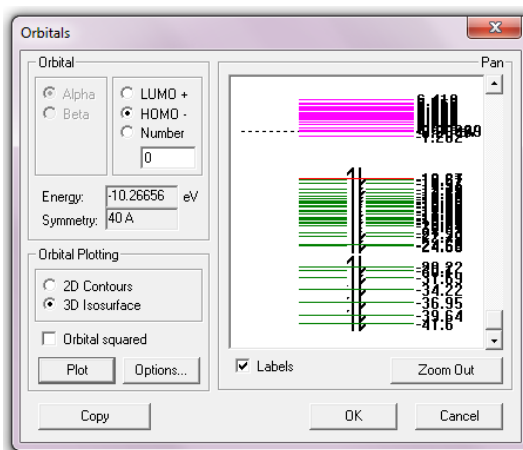
Gambar 4. Struktur hasil optimasi geometri senyawa kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr

### Celah Energi

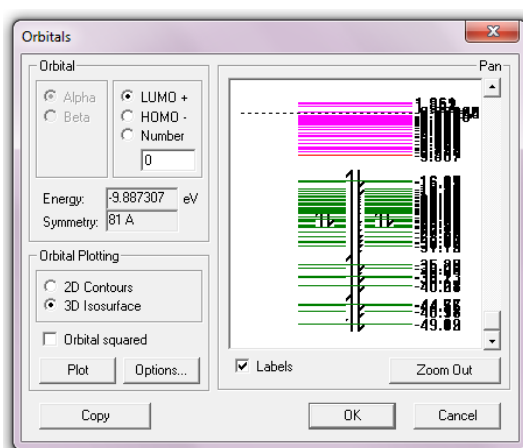
Pada Gambar 5-8 ditampilkan hasil energi HOMO-LUMO ligan btfa dan kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr.



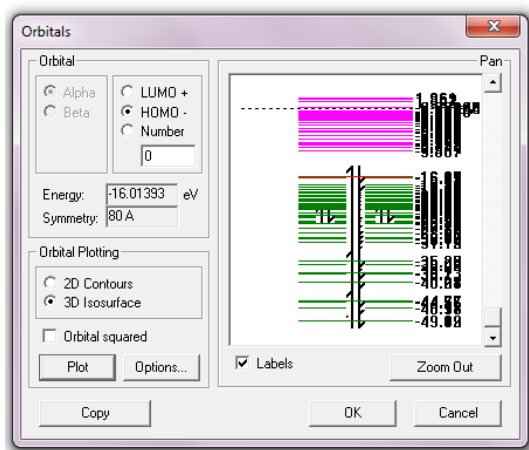
Gambar 5. Energi LUMO ligan btfa



Gambar 6. Energi HOMO Ligan btfa



Gambar 7. Energi LUMO bis(btfa)<sub>2</sub>Zr



Gambar 8. Energi HOMO bis(btfa)<sub>2</sub>Zr

Berdasarkan data yang ditampilkan pada Gambar 5-8 dapat dihitung celah energi ligan dan kompleks. Celah energi ( $E_{gap}$ ) adalah perbedaan tingkatan energi antara energi HOMO terhadap LUMO seperti ditunjukkan pada persamaan (1) :

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1)$$

Hasil perhitungan celah energi menunjukkan bahwa celah energi ligan btfa lebih besar dibandingkan kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Celah energi ligan btfa dan kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr

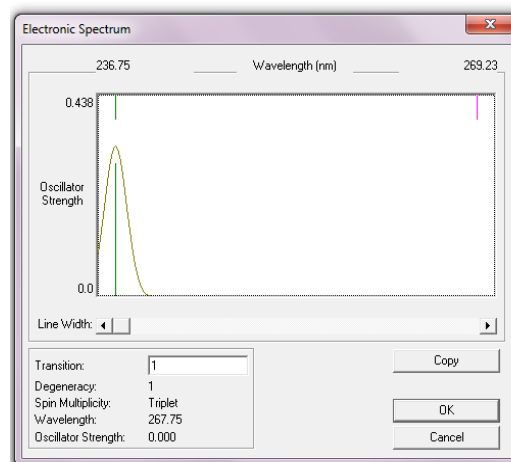
Senyawa	E.Homo (eV)	E. LUMO (eV)	Celah. E. (ev)
Btfa	-10,26656	-1.202462	9.064
Bis(btfa) <sub>2</sub> Zr	-16.01393	-9.887307	6.126

Pada Tabel 1 terlihat bahwa adanya atom pusat Zr pada senyawa kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr dapat secara signifikan menurunkan celah energi hingga mencapai 6.126 eV. Sedangkan celah energi ligan adalah sebesar 9.064 eV. Celah energi kompleks yang rendah menunjukkan adanya kemudahan terjadinya eksitasi electron pada kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr dibandingkan pada ligan btfa. Hal ini terjadi karena adanya penyempitan jarak antara pita valensi dan pita konduksi. Pada pita valensi berisi tumpukan orbital kelompok HOMO. Sedangkan pada pita konduksi berisi tumpukan orbital kelompok LUMO (Sanjaya, I Gusti Made Saputra, 2014).

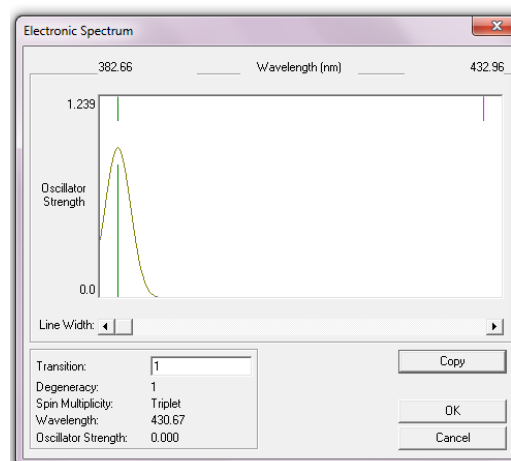
Senyawa yang memiliki celah energi yang sempit akan memiliki kepekaan yang lebih kuat terhadap cahaya. Oleh karena itu, apabila senyawa kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr diberikan energi dari luar maka elektronnya akan lebih mudah berpindah dari HOMO ke LUMO dibandingkan ligannya. Dampaknya, sifat senyawa kompleks tersebut akan berubah menjadi cenderung bersifat semikonduktor. Hal ini dapat terjadi karena semakin rendah celah energi dari suatu senyawa maka senyawa tersebut akan bersifat lebih konduktor (Siregar and Sinaga, 2017).

### Spektra UV Senyawa Kompleks Bis(btfa)<sub>2</sub>Zr

Pada Gambar 9-10 ditampilkan hasil spektra UV dari ligan btfa dan kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr.



Gambar 9. Spektra UV ligan btfa



Gambar 10. Spektra UV senyawa kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr

Senyawa kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr memiliki celah energi yang lebih kecil

dibandingkan ligan bis(btfa)<sub>2</sub>Zr. Akibatnya, senyawa kompleks akan menyerap cahaya dengan panjang gelombang yang lebih panjang dibandingkan ligananya. Hasil pengamatan ini mengindikasikan bahwa adanya atom zirkonium pada pusat senyawa kompleks dapat menyebabkan peningkatan panjang gelombang maksimumnya. Adapun panjang gelombang maksimum dari senyawa kompleks adalah sebesar 382,66 nm (Sanjaya, I Gusti Made Saputra, 2014). Sementara ligan btfa memiliki panjang gelombang maksimum sebesar 236,75 nm seperti ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data UV ligan btfa dan kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr.

Senyawa	Panjang Gelombang Maximum $\lambda_{max}$ (nm)
Btfa	236.75
Bis(btfa) <sub>2</sub> Zr	382.66

Hasil yang ditampilkan pada Tabel 2 sejalan dengan persemaian energi foton dimana energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang maksimum. Adapun persamaan energi foton disajikan pada persamaan 2:

$$E = h \cdot c / \lambda \quad (2)$$

Dimana E= energi, h= tetapan planck, c= kecepatan cahaya, dan  $\lambda$ = Panjang gelombang.

## KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil perhitungan komputasi senyawa kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr, diperoleh celah energi sebesar 6.126 eV. Sedangkan ligan btfa sebesar 9,064 eV. Hasil ini mengindikasikan bahwa senyawa kompleks bis(btfa)<sub>2</sub>Zr lebih mudah melakukan eksitasi dibandingkan ligan btfa. Sementara berdasarkan analisis UV diperoleh panjang gelombang maksimum ligan btfa lebih pendek dibandingkan kompleks. Hasil ini sejalan dengan persamaan energi foton dimana energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang maksimumnya.

## DAFTAR PUSTAKA

- Azuxetullatif, Emriadi, Syukri, Untari, P., 2020. Mempelajari Senyawa Mirisitrin Dengan Penambahan Substituen NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, dan CH<sub>3</sub> Sebagai Inhibitor Korosi Menggunakan Metode Density Fuctional Theory (DFT). *Chempublish J. 5*, 166–178.
- 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 Appl. Sci. 1*.
- Imelda, I., Aziz, H., 2022. MODIFIKASI STRUKTUR ZAT WARNA BERBASIS TRIFENILAMIN UNTUK MENINGKATKAN KINERJA Dye-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSCs): METODE .... *J. Res. Educ. Chem. 4*, 34–49.
- Khairani, A., Siregar, A.M., 2015. Studi Penentuan Indeks Bias Senyawa Be-Phthalocyanine Berdasarkan Celah Energi Menggunakan Metode Komputasi. *J. Einstein 1*, 72–82.
- Muslim, M.I., Sudarlin, S., 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.
- 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., 2020. Computational calculation of acetalization of 2-chlorobenzaldehyde reaction mechanism using hydrochloric acid catalyst with ab initio method. J. Pendidik. Kim. 12, 1–9.
- Yusuf, M., 2017. Studi Mekanisme Reaksi Oligomerisasi Gliserol Menggunakan Metode Ab Initio. J. Pendidik. Kim. 9, 236–243.
- Yusuf, M., Kamil Nasution, A., 2022. An ab initio study of the reaction mechanism of 2-methylbenzaldehyde acetalization with methanol. J. Pendidik. Kim. 14, 105–110.