



Kajian Komputasi Perhitungan Celah Energi dan Analisis UV Senyawa Kompleks Bis(Trifluoroasetilaseton)2Zr Menggunakan Metode Semi Empiris PM3

Bagus Kurniawan, Universitas Negeri Medan, Indonesia

Muhammad Yusuf*, Universitas Negeri Medan, Indonesia

Muhammad Baghery Rafsanjani, Universitas Negeri Medan, Indonesia

Lulu Arika Reka, Universitas Negeri Medan, Indonesia

ABSTRACT

The rapid development of science and technology greatly assists research in the field of chemical chemistry to predict geometry, energy gap transport (band gap) and electronic transition (UV) spectra, encouraging scientists to give birth to a new science namely computational chemistry. In this study, Hyperchem 8.0 (Windows) software was used to analyze the band gap of the bis(trifluoroasetilaseton)2Zr 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, bis(trifluoroasetilaseton)2Zr complex compound is more easily excited than the trifluoroasetilacetone ligand. Meanwhile, the maximum wavelength of bis(trifluoroasetilaseton)2Zr complex was longer than that of trifluoroasetilaseton ligand. This result is directly proportional to the photon energy equation where the energy is inversely proportional to the maximum wavelength..

ARTICLE HISTORY

Submitted 30/08/2023

Revised 09/10/2023

Accepted 29/11/2023

KEYWORDS

bis(trifluoroasetilaseton)zirconium; band gap; UV; and excited

CORRESPONDENCE AUTHOR

✉ myusuf@unimed.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.30743/cheds.v7i1.7841>

1. PENDAHULUAN

Perkembangan sains dan teknologi yang begitu pesat sangat membantu penelitian di bidang ilmu kimia keterbatasan ilmu kimia untuk meramalkan optimasi geometri, penentuan celah energi (band gap) dan spektra transisi elektronik (UV) mendorong ilmuwan untuk melahirkan ilmu baru yang dikenal dengan istilah kimia komputasi. Kimia komputasi adalah perhitungan kimia yang dapat dilakukan dengan bantuan perangkat komputer (software) untuk menjelaskan fenomena eksperimen kimia dengan menggabungkannya dengan teori-teori kimia sebagai pendekatan alternatif yang lebih murah dan efisien (Nurfadhilla et al. 2023).

Ada berbagai jenis software kimia komputasi yang dapat digunakan seperti Hyperchem, ChemLab, NwChem, Gaussian, ACD/ChemSketch dan lain-lain menyatakan bahwa Hypercam dan ChemLab merupakan pilihan software yang paling sering digunakan karena memiliki fitur lengkap, mudah digunakan, tidak membutuhkan internet dan bisa di pasang secara lokal (Arifani et al. 2021).

Senyawa kompleks bis(trifluoroasetilaseton)2Zr termasuk katalis asam Lewis yang dapat digunakan sebagai katalis untuk berbagai reaksi. Kompleks bis(trifluoroasetilaseton)2Zr juga digunakan untuk memproduksi PCL dengan segudang kegunaan seperti sistem penghantaran obat jangka panjang, alat ortopedi, alat kesehatan, rekayasa jaringan, dan pertanian (Yusuf, Dari, & Utama, 2020). Pada sisi lain, kompleks bis(trifluoroasetilaseton)2Zr yang belum diketahui secara jelas sifat eksitasinya menyulitkan peneliti untuk mengetahui keunggulan dari katalis ini. Oleh karena itu, dibutuhkan metode yang lebih efektif untuk menjelaskan karakter dari bis(trifluoroasetilaseton)2Zr sehingga pemanfaatan kompleks ini dapat dilakukan lebih maksimal.

Berdasarkan uraian di atas, kami melakukan studi perhitungan komputasi pada senyawa kompleks bis(trifluoroasetilaseton)2Zr dengan berdasarkan pada penelitian (Yusuf, Octaviani, & Rafsanjani, 2023) mengenai studi komputasi senyawa Bis(Benzoiltrifluoroaseton) Zirkonium. Perhitungan dilakukan untuk mengetahui optimasi geometri, celah energi, dan panjang gelombang maksimum. Perhitungan komputasi dikembangkan dalam bentuk algoritma yang ditulis dalam bahasa pemrograman dan memungkinkan untuk menghitung sifat molekul senyawa kompleks dengan hasilnya yang diharapkan berkorelasi secara signifikan dengan eksperimen. Metode yang digunakan adalah semi empiris PM3 dengan memperhitungkan spektra UV yang diharapkan dapat menentukan panjang gelombang maksimumnya.



2. METODE PENELITIAN

2.1 Jenis Penelitian

Jenis penelitian yang digunakan adalah deskriptif kuantitatif. Penggunaan metode ini untuk mendapatkan gambaran lengkap dari data baik itu verbal maupun numerik yang berhubungan dengan data yang diteliti dengan studi kepustakaan sehingga lebih memperkuat analisa peneliti. Data hasil penelitian dianalisis secara kuantitatif deskriptif yang disajikan dalam bentuk tabel dan grafik untuk memudahkan proses penafsiran dan penarikan kesimpulan (Zumairah dkk, 2022). Penelitian ini bertujuan untuk memberikan data sifat senyawa kompleks Bis(Trifluoroasetilaseton)2Zr berdasarkan perhitungan komputasi celah energi dan spektra transisi elektronik senyawa tersebut. Metode penelitian yang digunakan peneliti adalah semiempiris PM3.

2.2 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium kimia, Universitas Negeri Medan yang beralamat di Jalan. Willem Iskandar Pasar V Medan Esatate Kabupaten Deli Serdang, Kota Medan, Sumatera Utara. Penelitian ini akan dimulai pada bulan Februari tahun 2023.

2.3 Target/Subjek Penelitian

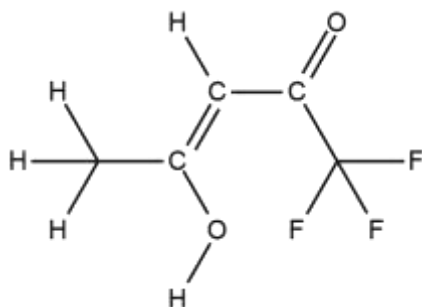
Subjek pada penelitian ini adalah senyawa Bis(Trifluoroasetilaseton)2Zr dengan menggunakan software *hyperchem* dalam penentuan homo, lumo dan celah energi. Dimana data ini diperlukan dalam perkembangan penelitian terkait senyawa kompleks.

2.4 Prosedur

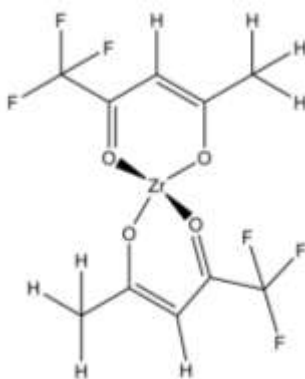
Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini berupa perangkat keras (*Hardware*) dan perangkat lunak (*Software*). Perangkat keras berupa *computer random access memory* 4,00 GB, *system type* 64 bit *operating system* dan sistem operasi Windows 10. Perangkat lunak yang digunakan ialah Hyperchem Ver. 8.0 digunakan untuk menghitung molekul komputasi mencakup visualisasi molekul, optimasi geometri, perhitungan celah energi, dan celah energi (*Band Gap*).

2.4.1. Optimasi Geometri

Tahap awal dalam penelitian ini ,yakni pemodelan senyawa kompleks bis(trifluoroasetilaseton)2Zr dan ligan trifluoroasetilaseton pada perangkat lunak *Hyperchem*. Selanjutnya, molekul divisualisasi ke dalam bentuk 3D dan dioptimasi dengan menggunakan invoke model builder pada menu. Setelah itu , perhitungan optimasi geometri dilakukan dengan menggunakan metode semi empiris PM3 (Yusuf, 2023 , Yusuf, Octaviani, & Rafsanzani, 2023). Berikut struktur molekul senyawa Kompleks bis(trifluoroasetilaseton)2Zr ditampilkan pada Gambar 1 dan 2



Gambar 1. Struktur ligan trifluoroasetilaseton



Gambar 2. Struktur bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr

2.4.2. Penentuan celah energi (*band gap*)

Senyawa yang telah mencapai konformasi stabil kemudian dihitung celah energinya. Dipilih menu komputer, senyawa yang telah mencapai konformasi stabil selanjutnya dihitung celah energinya. Dipilih menu komputer, 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) (Imelda & Aziz, 2022 ; Yusuf, 2023).

Energi HOMO dan LUMO sangat penting saat menentukan dalam proses reaksi kimia, karena transisi elektron terluar merupakan salah satu faktor yang berperan dalam reaktivitas dari kebanyakan reaksi kimia yang terjadi. Hal ini menjelaskan bahwa orbital yang merupakan tempat terjadinya eksitasi elektron akan melibatkan masing-masing orbital HOMO dan LUMO. Sementara itu, energi HOMO dan LUMO sangat berpengaruh dalam penentuan kekuatan atau energi pada ujung (pita valensi dan pita konduksi) atom terhadap interaksi aktivitas struktur (Setiawan dkk, 2022).

2.4.3. Analisis Spektra Transisi Elektronik (UV)

Spektrum UV-Vis merupakan korelasi absorbansi (sebagai ordinat) dan panjang gelombang sebagai absis berupa pita spectrum, terbentuknya pita spektrum UV-Vis tersebut disebabkan transisi energi yang tidak sejenis dan terjadinya eksitasi elektronik. Senyawa tak berwarna diukur pada jangka 200 samapai 400 nanometer (nm). Senyawa berwarna pada jangka 200 samapai 700 nm (Abriyani dkk, 2022). Energi transisi elektronik adalah energi yang didapatkan dari transisi elektron dari orbital HOMO ke LUMO yang biasanya sebanding dengan besarnya serapan sinar UV-Vis (Rattyananda dkk, 2022).

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 (Yusuf, 2023).

2.5 Data, Instrumen, dan Teknik Pengumpulan Data

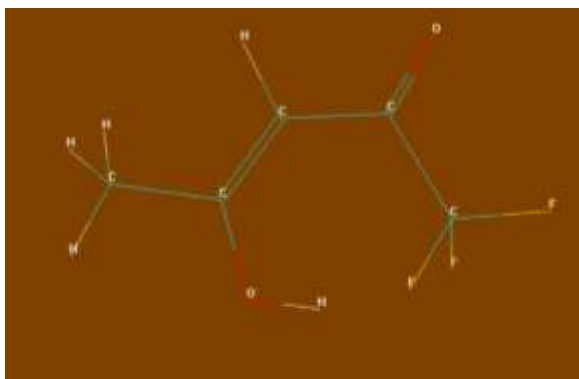
Data yang diperoleh berupa data homo, lumo, selah energi dan UV. Dimana homo, lumo dan celah energi diperoleh dari penggunaan software hyperchame, sedangkan untuk analisa transisi elektronik diperoleh dari spektra UV yang dilakukan pada senyawa bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr.

2.6 Teknik Analisis Data

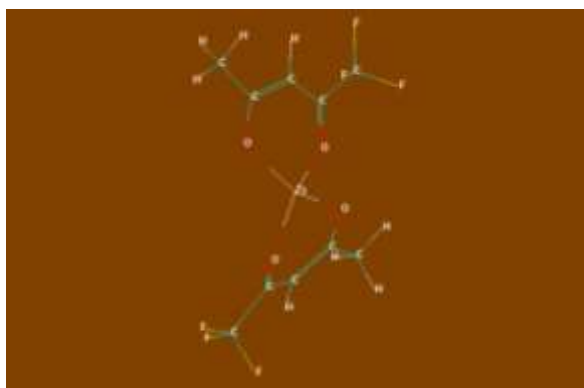
Instrumen yang digunakan memiliki dua hasil data antara lain nilai celah energi yang dapat dihitung menggunakan selisih antara energi LUMO dikurang dengan energi HOMO (Muslim & Sudarlin, 2019) dan nilai panjang gelombang dari hasil spektrum transisi elektronik.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

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



Gambar 3. Struktur hasil optimasi geometri ligan trifluoroasetilaseton

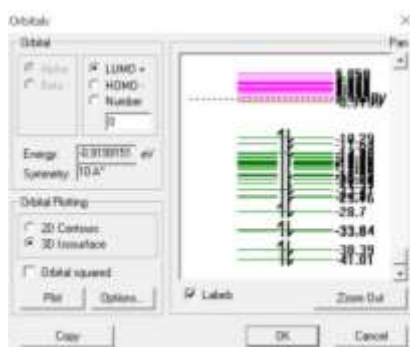


Gambar 4. Struktur hasil optimasi geometri senyawa kompleks bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr.

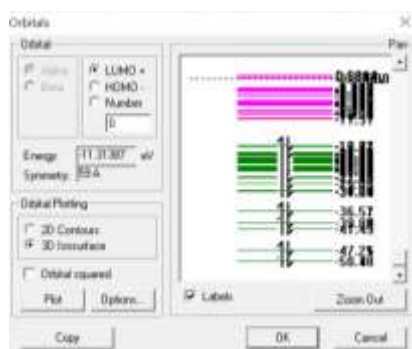
3.1 Celah Energi

Celah energi merupakan selisih antara energi LUMO (E-LUMO) dengan energi HOMO (E-HOMO). HOMO adalah orbital tertinggi pada pita valensi yang ditempati elektron. Sedangkan LUMO adalah orbital terendah pada pita konduksi yang tidak ditempati elektron (Sanjaya & Saputra, 2014).

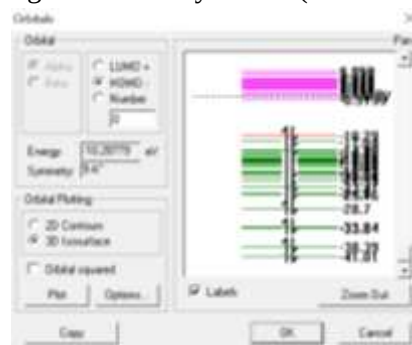
Pada Gambar ditampilkan hasil energi HOMO-LUMO ligan trifluoroasetilaseton dan kompleks bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr.



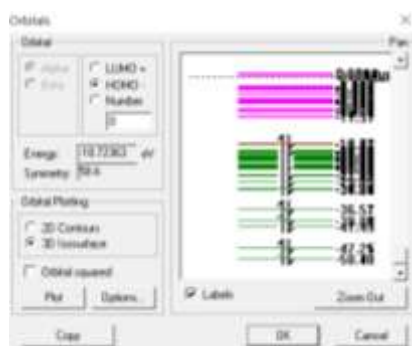
Gambar 5. Energi LUMO ligan tfa



Gambar 6. Energi LUMO Senyawa bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr



Gambar 7. Energi HOMO ligan trifluoroasetilaseton



Gambar 8. Energi HOMO Senyawa bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr

Berdasarkan data yang ditampilkan pada Gambar 3-6 dapat dihitung celah energi ligan dan kompleks. Celah (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 lebih besar dibandingkan kompleks bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr terdapat pada Tabel 1.

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

Senyawa	E.Homo (eV)	E. Lumo (eV)	Celah E. (eV)
Trifluoroasetilaseton	-10.28779	-0.9199151	9.3678749
bis(trifluoroasetilaseton) ₂ Zr	-18.72363	-10.8586359	7.8649941

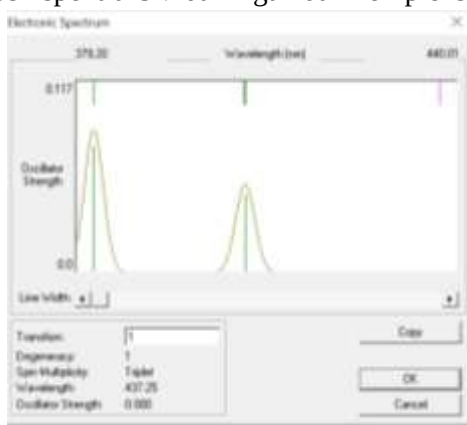
Senyawa yang memiliki celah energi yang sempit akan memiliki kepekaan yang lebih kuat terhadap cahaya. Oleh karena itu, apabila senyawa kompleks bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr. diberikan energi dari luar maka elektronnya akan lebih mudah berpindah dari HOMO ke LUMO dibandingkan ligan. Dampaknya, sifat 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 & Sinaga, 2017).

Senyawa kompleks yang diperoleh juga lebih stabil daripada ligan. Hal ini terjadi karena elektron bebas yang ada pada atom O telah berkoordinasi dengan atom pusat Zr. Sementara pada ligan, atom O nya masih memiliki pasangan

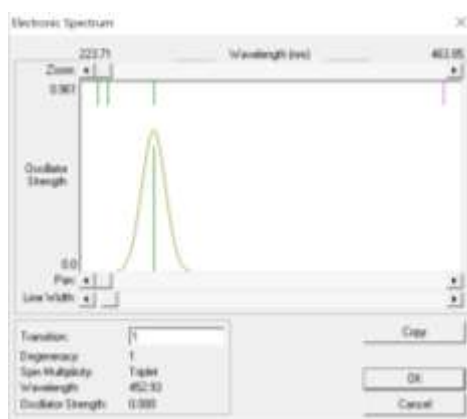
elektron bebas seperti ditampilkan pada Gambar 2. Ligan yang digunakan pada senyawa kompleks memiliki gugus penarik elektron pada atom F sehingga elektron yang ada pada atom pusat Zr akan dapat ditarik oleh atom F (Azuxetullatif *et al.*,2020 ; Imelda & Aziz, 2022 ; Yusuf, 2023). Hal ini dilakukan supaya atom Zr memiliki keasaman Lewis yang tinggi sehingga dapat dimanfaatkan sebagai katalis asam.

3.2 Spektra UV Senyawa Kompleks bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr

Pada Gambar 7-8 ditampilkan hasil spektra UV dari ligan dan kompleks bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr



Gambar 9. Spektra UV ligan trifluoroasetilaseton



Gambar 10. Spektra UV Senyawa bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr

Senyawa kompleks bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr. memiliki celah energi yang lebih kecil dibandingkan ligan Trifluoroasetilaseton. Akibatnya, senyawa kompleks akan menyerap cahaya dengan panjang gelombang yang lebih panjang dibandingkan ligannya. Hasil pengamatan ini mengindikasikan bahwa adanya atom *zirconium* pada pusat senyawa kompleks dapat menyebabkan peningkatan panjang gelombang maksimumnya. Adapun panjang gelombang maksimum dari senyawa kompleks adalah sebesar 452.93 nm. Sementara ligan tfa memiliki panjang gelombang maksimum sebesar 437.25 nm seperti ditampilkan pada Tabel.

Tabel 2. Data UV ligan Trifluoroasetilaseton dan senyawa bis(trifluoroasetilaseton)₂Zr

Senyawa	Panjang Gelombang Maximum $\lambda_{\max}$ (nm)
Trifluoroasetilaseton	437.25
bis(trifluoroasetilaseton) ₂ Zr	452.93

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:

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

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

4 SIMPULAN DAN SARAN

4.1 Simpulan

Berdasarkan hasil perhitungan komputasi senyawa kompleks Bis(*Trifluoroasetilaseton*)₂Zr, diperoleh celah energi sebesar 7.8649941 sedangkan ligan tfa sebesar 9,3678749 Hasil ini membuktikan bahwa senyawa kompleks bis(*trifluoroasetilaseton*)₂Zr lebih mudah tereksitasi dibandingkan ligan *trifluoroasetilaseton*. Lain halnya pada analisis UV diperoleh panjang gelombang maksimum kompleks bis(*trifluoroasetilaseton*)₂Zr sebesar 452.93 lebih panjang dibandingkan ligan. Hasil ini berbanding lurus dengan persamaan energi foton dimana energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang maksimumnya.

4.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya perlu dilakukan Analisa struktur HOMO dan LUMO dari senyawa kompleks bis(*trifluoroacetylacetone*)₂Zr.

5 UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada LPPM UNIMED dan DRTPM DIKTI yang telah membantu dana penelitian melalui Hibah Student Grant dengan No.Kontrak :0060/UN33.8/PPKM/PSG/2023 dan Hibah Penelitian Fundamental Reguler dengan No. Kontrak: 012/UN33.8/DRTPM/PL/2023.

6 DAFTAR PUSTAKA

- Abriyani, E., Putri, N. S., Rosidah, R. S. N., & Ismanita, S. S. (2022) 'Analisis Kafein Menggunakan Metode Uv-Vis: Tinjauan Literatur', *Jurnal Pendidikan dan Konseling (JPDK)*, 4(6), 12732- 12739.
- Arifani, D. Y. M., Savalas, L. R. T., Ananto, A. D., Junaidi, E., & Hadisaputra, S. (2021). Pengembangan Modul Praktikum Kimia Berbasis Kimia Komputasi Pada Materi Asam Basa. *Prosiding SAINTEK*, 3, 660-666.
- Azuxetullatif, Emriadi, Syukri, Untari P. Mempelajari Senyawa Mirisitrin Dengan Penambahan Substituen NH₂, NO₂, dan CH₃ Sebagai Inhibitor Korosi Menggunakan Metode Density Fuctional Theory (DFT). *Chempublish J* [Internet]. 2020;5(2):166–78. Available from: <https://doi.org/10.22437/chp.v5i2.11347>
- Imelda I, Aziz H. MODIFIKASI STRUKTUR ZAT WARNA BERBASIS TRIFENILAMIN UNTUK MENINGKATKAN KINERJA Dye-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSCs): METODE *J Res Educ Chem*. 2022;4(1):34–49.
- Muslim, MI, & Sudarlin, S. (2019) 'Kajian Teori Pemanfaatan Derivat Asam Siano sebagai Akseptor Elektron pada Pelargonidin sebagai Senyawa Pewarna Sel Surya Sensitisasi (DSSC)'
- Nurfadhila, L., Muldianah, D., Nurdimayanthi, D. A., Rahmawati, D. S., Hartati, H., & Fadhillah, H. (2023). Review Artikel: Pemanfaatan Kimia Komputasi Dengan Berbagai Metode Dalam Menentukan Desain Senyawa Baru. *Journal of Pharmaceutical and Sciences*, 6(2), 555-566.
- Rattyananda, B. S., Prasetyo, C. D., & Hariri, H. (2022) 'Kestabilan Propoxur dalam Berbagai Solven Sebagai Upaya Pengurangan Resiko Keselamatan dan Lingkungan dengan Pendekatan Komputasi', In Gunung Djati Conference Series, Vol. 15, pp. 46-52.
- Sanjaya, I Gusti Made Saputra AS. Kajian Teoritis Untuk Menentukan Celah Energi Kompleks 8- Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi Dengan Menggunakan Teori Kerapatan Fungsional. *UNESA J Chem Vol*. 2014;3(2):1–10.
- Setiawan, T., & Amin, M. (2022) 'Studi Komputasi Kompleks 1, 10-Fenantrolin dengan Logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn Menggunakan Metode Density Functional Theory (DFT)', *Jurnal Pendidikan Kimia Unkhair (JPKU)*, 2(1).
- Siregar AM, Sinaga HJ. Studi Penentuan Semikonduktor Melalui Kajian Celah Energi Kompleks Senyawa Be- Porfirin Menggunakan Metode Komputasi Semiempiris ZINDO/1. *EINSTEIN e-JOURNAL*. 2017;5(1).
- 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*, 15(1), 23–28. <https://doi.org/10.24114/jpkim.v15i1.41764>
- Yusuf, M., Dari, N., & Utama, E. (2020, February). PM3 Semi-Empirical Method on the Ring Opening Polymerization of ε-Caprolactone Using Bis (Benzoyltrifluoroacetone) Zirconium (IV) Chloride as catalyst. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1462, No. 1, p. 012054). IOP Publishing.

- Yusuf, M., Octaviani, P., Rafsanzani, M.B., Studi Perhitungan Celah Energi Senyawa Kompleks Bis(Benzoiltrifluoroaseton) Zirkonium Dengan Menggunakan Metode Semi-Empiris PM3, Einstein (e-Journal), 11 (1), (2023) : 10 – 15,
- Zumira, Aisyah, et al. 'Desain Kegiatan Praktikum Pengaruh Intensitas Cahaya terhadap Laju Proses Fotosintesis Bermuatan Literasi Kuantitatif.' Jurnal Basicedu, vol. 6, no. 4, 2022, pp. 7474- 7485.