

Studi Komputasi Perhitungan Celah Energi Dan Analisis UV Senyawa Kompleks Bis (Benzoilasetonato)₂ Fe Menggunakan Metode Semi Empiris PM3

Muhammad Noufal¹⁾, Muhammad Yusuf^{1*)}, Zata Zahirah¹⁾, Ramanda Fatwa¹⁾, Sasi Kirana¹⁾, Afrilita Harahap¹⁾, Salaisa¹⁾.

¹⁾Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan

*)*coressponding email: myusuf@ac.id*

Abstrak

Senyawa kompleks berbasis logam transisi memiliki peran penting dalam berbagai aplikasi, termasuk katalis dan material fungsional. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sifat senyawa kompleks bis(benzoilasetonato)₂Fe berdasarkan studi komputasi celah energi dan spektra transisi elektronik (UV) dengan metode semi-empiris PM3. Metode yang digunakan meliputi perhitungan energi HOMO dan LUMO menggunakan perangkat lunak *HyperChem*. Dari metode ini diperoleh celah energi ligan sebesar 8,7248552 eV dan celah energi kompleks sebesar 9,3039263 eV, serta spektra UV kompleks sebesar 280,45 nm dan ligan sebesar 203,76 nm. Hasil komputasi ini dapat digunakan untuk menjelaskan karakteristik elektronik senyawa secara teoritis di laboratorium. Selain itu, penelitian ini memberikan landasan penting untuk merancang senyawa kompleks baru berbasis logam transisi, yang dapat dimanfaatkan dalam pengembangan katalis dan material fungsional untuk aplikasi industri maupun teknologi berkelanjutan.

Kata Kunci: Bis(benzoilasetonato)₂Fe, Celah energi, Material fungsional, HOMO, LUMO.

PENDAHULUAN

Penggunaan komputer untuk membantu kebutuhan penyelesaian masalah dalam bidang kimia meliputi kajian-kajian secara molekuler yang kemudian dikaitkan pada sistem makroskopisnya. Kajian menerapkan berbagai konsep teori kimia fisik (khususnya kimia kuantum) dan ditunjang konsep lain (khemometri, informasi, dan lain-lain) yang diselesaikan dengan perhitungan yang terprogram di komputer. Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan, ilmu kimia mengalami perkembangan yang cukup pesat. Salah satu cabang ilmu kimia baru yang muncul dan mengalami perkembangan yang cukup pesat adalah kimia komputasi. Kimia komputasi adalah cabang ilmu kimia yang menggunakan hasil kimia teori yang diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat-sifat molekul dan perubahannya maupun melakukan simulasi terhadap suatu struktur kimia besar (makromolekul seperti protein atau sistem banyak molekul seperti gas, cairan, padatan, dan kristal cair), dan menerapkan program tersebut pada sistem kimia nyata (Marwan dan Nugraha, 2022).

Kimia komputasi adalah cabang ilmu kimia yang menggunakan hasil kimia teori yang diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat-sifat molekul dan perubahannya maupun melakukan simulasi terhadap suatu struktur kimia besar (makromolekul seperti protein atau sistem banyak molekul seperti gas, cairan, padatan, dan kristal cair), dan menerapkan program tersebut pada sistem kimia nyata (Ananto, dkk; 2020).

Pada penelitian sebelumnya (Kurniawan dkk, 2023), telah dilakukan studi komputasi untuk menghitung kesenjangan energi dan analisis UV kompleks bis(dibenzoilmetana)₂Zr. Hasil yang diperoleh berupa data kesenjangan energi dan spektrum transisi elektronik yang mampu menjelaskan langkah-langkah mekanisme reaksi untuk memfasilitasi percobaan laboratorium. Oleh karenanya hasil studi komputasi sangat relevan dilakukan pada berbagai senyawa kompleks untuk merumuskan dan

memperkirakan setiap sifat kimianya sehingga senyawa kompleks tersebut dapat digunakan pada percobaan di laboratorium untuk membantu peneliti pada rancangan awal penelitian.

Berdasarkan uraian di atas, maka dilakukan studi penelitian komputasi untuk senyawa kompleks bis(benzoilasetonato)₂Fe, dengan mengetahui selisih energi HOMO LUMO yang dihitung menggunakan metode semi empiris PM3. Selanjutnya penelitian ini dilakukan perhitungan analisis spektra transisi elektronik UV untuk menentukan panjang gelombang maksimum senyawa kompleks bis(benzoilasetonato)₂Fe.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Komputer, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan. Ada dua perangkat yang digunakan yaitu jenis perangkat keras (*hardware*) dan perangkat lunak (*software*). *Hardware* berupa komputer *random access memory* 4,00 GB, sistem tipe 64 bit operating system dan sistem operasi Windows 10. *Software* yang digunakan adalah Hyperchem 8.0. Perhitungan komputasi molekul meliputi visualiasasi molekul, optimasi geometri, perhitungan celah energi, dan celah energi (Band Gap).

Optimasi Geometri

Tahap pertama yaitu penggambaran struktur benzoilasetonato, yang selanjutnya akan dibuat menjadi kompleks bis(benzoilasetonato)₂Fe 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 HOMO (*highest unoccupied molecular orbital*) dan LUMO (*lowest 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)

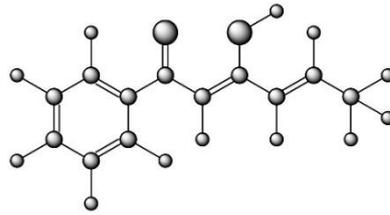
Perhitungan spektra UV juga dilakukan setelah senyawa mencapai konformasi stabil. Langkah pertama yang dilakukan dengan mengklik menu *compute*, lalu *single point*. Kemudian dipilih *single point CI* dengan metode *singly excited*. Spektrum elektronik akan diperoleh setelah perhitungan dijalankan (Yusuf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

HASIL DAN PEMBAHASAN

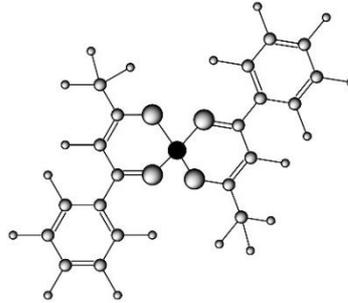
Proses Komputasi Optimasi Geometri

Langkah pertama adalah optimasi geometri menggunakan Hyperchem.

Tujuannya adalah untuk mencapai bentuk paling stabil dengan meminimalkan struktur ligan dbac dan kompleks bis(bzac)₂Fe yang ditunjukkan pada Gambar 1 dan 2. Sebelum melakukan optimasi geometri, mode geometri PM3 diatur terlebih dahulu untuk memastikan akurasi perhitungan. Mode semi empiris PM3 menunjukkan nilai PRESS terbaik hasil perhitungan menggunakan metode sintesis dan prediksi jumlah selisih kuadrat (Paramita dkk., 2020)



Gambar 1. Struktur Hasil Optimasi Geometri Ligan bzac



Gambar 2. Struktur Hasil Optimasi Geometri Kompleks bis(bzac)2Fe

Analisis Celah Energi (Band Gap) Ligan bzac dan Kompleks bis(bzac)2Fe

Data analisis elektron ligan bzac dan kompleks bis(bzac)2Fe berupa nilai HOMO dan LUMO sebagai studi pendahuluan untuk menghitung celah energi. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, diperoleh data pada tabel 1 berikut:

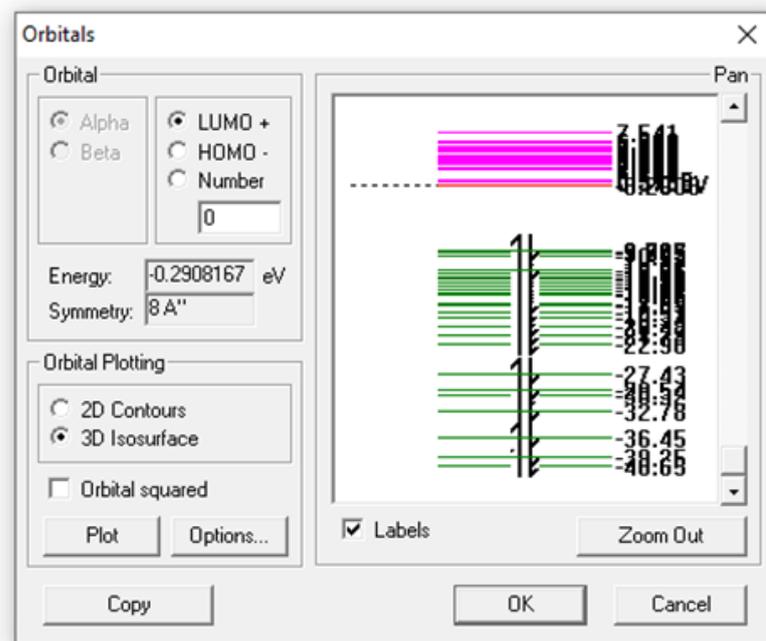
Tabel 1. Energi Ligan bzac dan Kompleks bis(bzac)2F

Senyawa	E. LUMO	E. HOMO	Celah Energi (eV)
Bzac	-0,2908167	-9,594743	9,3039263
bis(bzac) ₂ Fe	-0,9809148	-9,70577	8,7248552

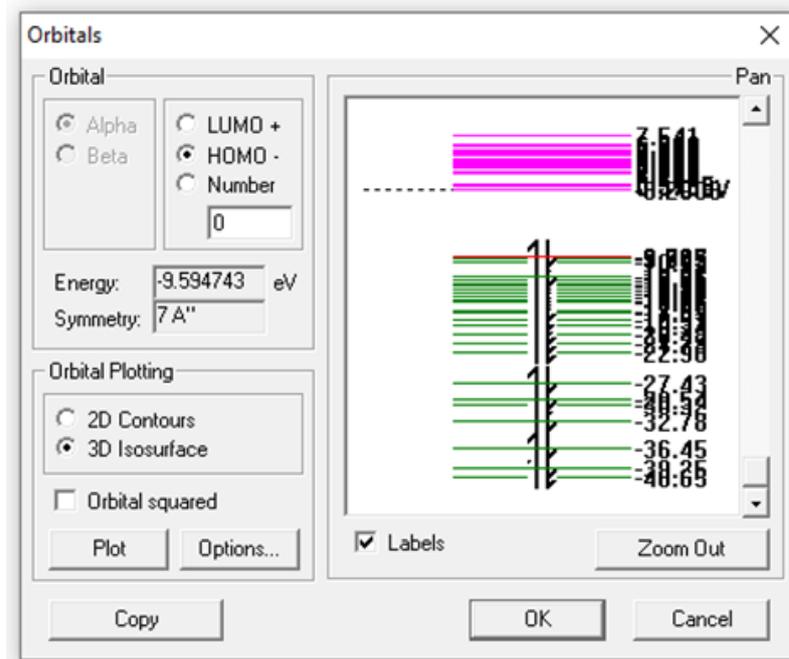
e

Data tabel di atas diperoleh dari perhitungan di *software* Hyperchem pada gambar 1-6 berikut:

Ligan bzac



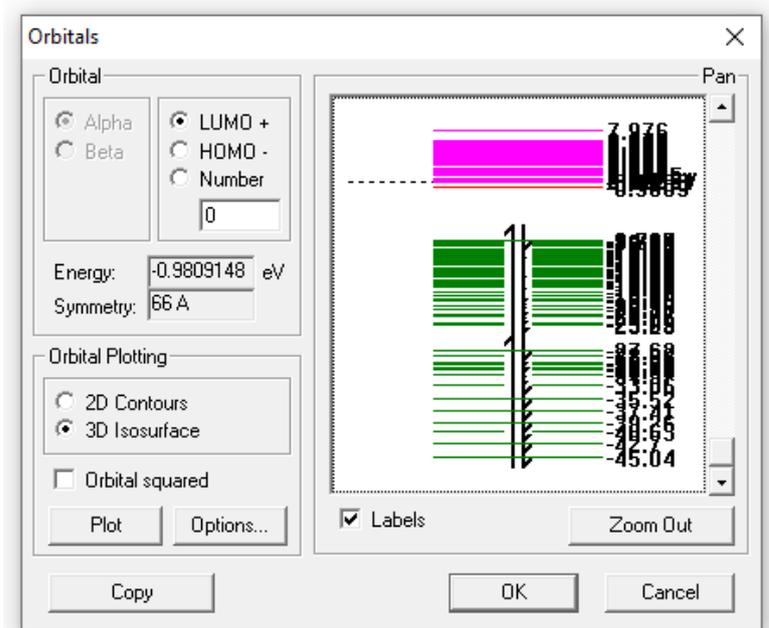
Gambar 3. LUMO ligan bzac



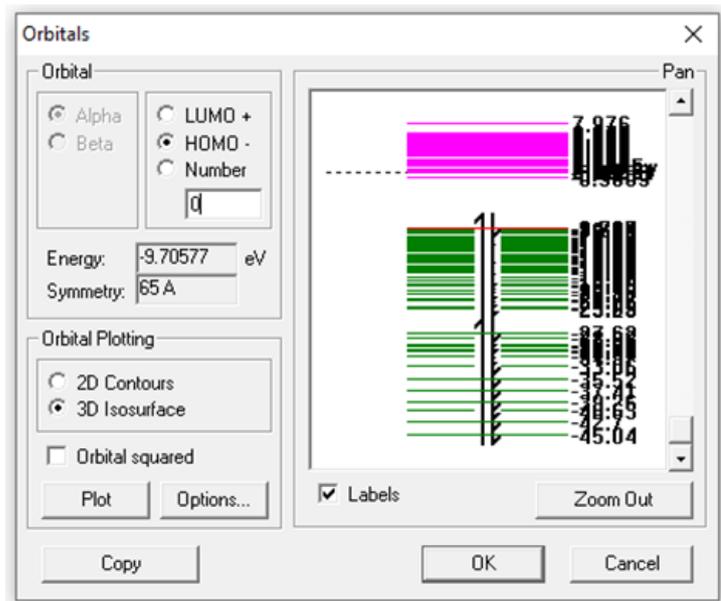
Gambar 4. HOMO ligan bzac

Pada gambar 3 dan 4 merupakan nilai energi HOMO dan LUMO dari ligan bzac, didapatkan nilai HOMO ligan bzac yaitu -9,594743 dan energi LUMO ligan bzac yaitu -0,2908167. Dari perbandingan energi HOMO dan LUMO didapatkan nilai celah energi dari ligan bzac yaitu 9,3039263.

Kompleks bis(bzac)₂Fe



Gambar 5. LUMO kompleks bis(bzac)₂Fe



Gambar 6. HOMO kompleks bis(bzac)₂Fe

Gambar 5 dan 6 merupakan spektra energi HOMO dan LUMO kompleks bis(bzac)₂Fe, dari gambar didapatkan bahwa energi HOMO kompleks bis(bzac)₂Fe yaitu -9,70577 dan energi LUMO kompleks bis(bzac)₂Fe yaitu -0,9809148. Pada perbandingan energi HOMO dan LUMO kompleks bis(bzac)₂Fe maka didapatkan selisih celah energi sebesar 8,7248552. Data spektral HOMO dan LUMO memungkinkan penghitungan nilai spasial untuk ligan bzac dan kompleks bis(bzac)₂Fe. Kesenjangan energi disebut perbedaan antara energi LUMO dan HOMO. Secara sistematis ditulis seperti ini (Yusuf, 2023).

$$E.gap = E.LUMO - E.HOMO \dots \dots \dots (1)$$

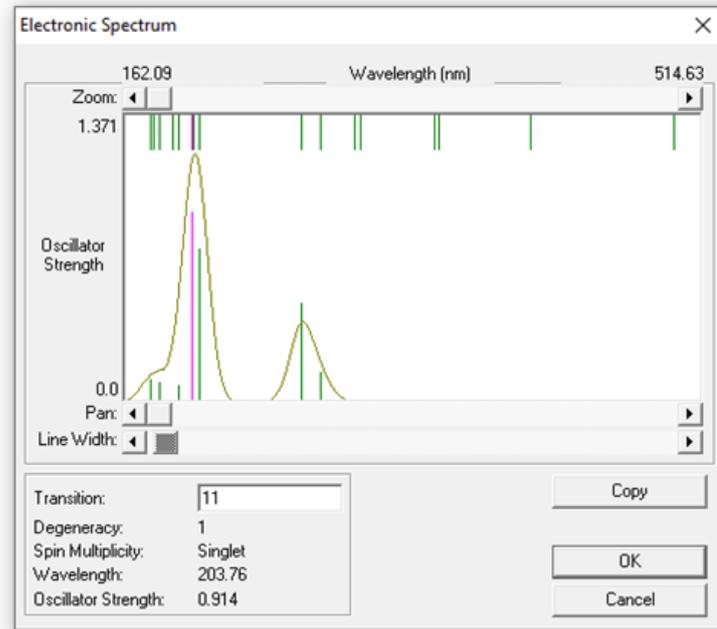
Nilai minimum celah elektron menunjukkan kemudahan pergerakan molekul. Peristiwa ini disebut eksitasi dan terjadi pada keadaan energi yang lebih tinggi dari sebelumnya. Oleh karena itu, dapat diartikan bahwa nilai kesenjangan energi yang rendah menunjukkan eksitasi sederhana pada molekul, dan jika nilai kesenjangan energi tinggi maka akan semakin sulit untuk mengalami eksitasi (Agustina dan Kasmui, 2021). Dari hasil perhitungan kesenjangan energi terlihat bahwa kompleks ligan bis(bzac)₂Fe mempunyai nilai kesenjangan energi yang lebih rendah dibandingkan dengan ligan bzac. Perbedaan nilai ini disebabkan oleh struktur atom besi pusat yang terikat pada 2 ligan bzac. Nilai kesenjangan energinya diturunkan menjadi 8,7248552 eV, yang semula 9,3039263 eV. Penyempitan celah energi mengacu pada penyempitan jarak antara ikatan valensi dan ikatan emisi. Pita valensi mewakili tumpukan orbital HOMO sedangkan pita konduksi mewakili tumpukan orbital LUMO (Sanjaya dan Saputra, 2014). Akibat nilai celah energi yang lebih rendah, kompleks bis(bzac)₂Fe memiliki fotoaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan ligan bzac, yang dijelaskan oleh struktur pita elektronik (Gambar. 3-6) pada Hasil perhitungan HOMO dan LUMO.

Spektra UV Senyawa Kompleks Bis(bzac)₂Fe

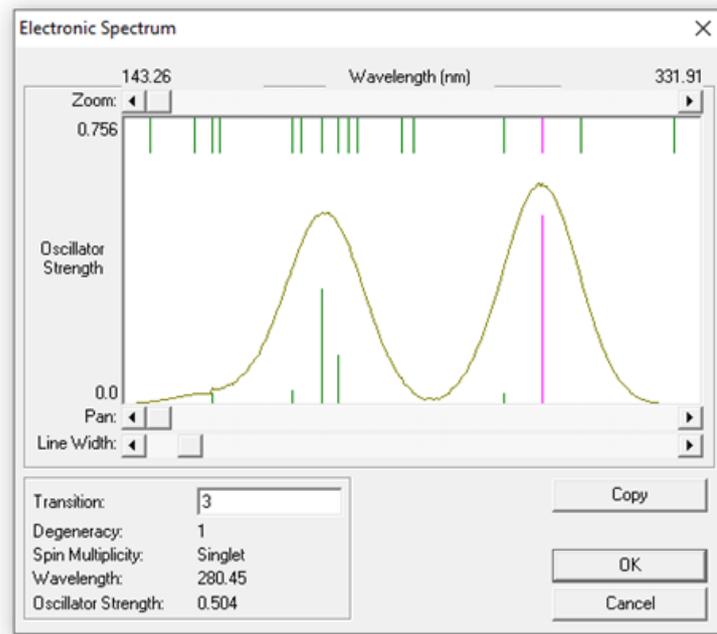
Tabel 2. Spektra UV Ligan bzac dan Kompleks bis(bzac)₂Fe

Senyawa	Maksimum
bzac	203,76 nm
bis(bzac) ₂ Fe	280,45 nm

Data tabel 2 di atas diperoleh dari perhitungan software Hyperchem pada Gambar 7 dan 8 berikut :



Gambar 7. Spektra UV ligan bzac



Gambar 8. Spektra UV Kompleks bis(bzac)₂Fe

Dapat dilihat dari Gambar 7 dan 8 hasil spektra UV pada ligan bzac dan kompleks bis(bzac)₂Fe, bahwa kompleks bis(bzac)₂Fe memiliki panjang gelombang lebih tinggi daripada ligan bzac. Peristiwa ini menandakan bahwa keberadaan atom pusat Fe pada kompleks menyebabkan terjadinya peningkatan panjang gelombang maksimum akibat adanya penyerapan cahaya yang lebih baik. Berdasarkan penelitian yang telah dilaporkan oleh Yusuf (2023), panjang gelombang maksimum berbanding terbalik dengan celah energi.

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).

KESIMPULAN

Dari penelitian maka diperoleh celah energi ligan 8,7248552 dan celah energi kompleks nya 9,3039263, ini akan mempengaruhi panjang gelombang nya yang didapatkan hasil yaitu kompleks bis(bzac)₂Fe memiliki panjang gelombang lebih tinggi daripada ligan bzac.

DAFTAR PUSTAKA

- Ananto, A. D., Muliastari, H., & Saputra, A. (2020). Pelatihan Kimia Komputasi untuk Guru dan Mahasiswa di SMKN 3 Mataram. *WIDYABHAKTI Jurnal Ilmiah Populer*, 2(2), 112-116.
- 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.
- Kurniawan, B., Yusuf, M., Reka, L. A., & Rafsanjani, M. B. (2023). Kajian Komputasi Perhitungan Celah Energi Dan Analisis Uv Senyawa Kompleks Bis (Trifluoroacetylacetone) ₂Zr Menggunakan Metode Semi Empiris Pm3. *Cheds: Journal Of Chemistry, Education, And Science*, 7(2), 129-136.
- Marwan, A. G., & Nugraha, A. W. (2022). Pengembangan Media Pembelajaran Menggunakan Metode Komputasi pada Sub Pokok Bahasan Haloalkana di SMA. *Humantech: Jurnal Ilmiah Multidisiplin Indonesia*, 1(7), 927-934.
- 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. & 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., Nurfajriani, Siregar, R., Eddiyanto, & Nugraha, A. W. (2023). Determination of HOMO and LUMO of bis (β-diketonate) zirconium (IV) compound used as a catalyst in the ring opening polymerization of ε-Caprolactone and δ-Valerolactone. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 60(12), 865-874.
- Yusuf, M. (2019). Pemodelan Molekul Menggunakan Software Hyperchem & Avogadro. Harapan Cerdas. Medan.