



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VI
"Pemantapan Riset Kimia dan Asesmen Dalam Pembelajaran
Berbasis Pendekatan Saintifik"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 21 Juni 2014



**MAKALAH
PENDAMPING**

**KIMIA ORGANIK
BAHAN ALAM**

ISBN : 979363174-0

**KAJIAN TEORITIS UNTUK MENENTUKAN CELAH ENERGI
KOMPLEKS Ag-PHTHALOCYANINE DENGAN MENGGUNAKAN
METODE MEKANIKA KUANTUM SEMIEMPIRIS ZINDO/1**

Aulia Hikmah D^{1),*} Suryadi Budi Utomo²⁾ dan Js. Sukardjo²⁾

¹ Mahasiswa Program Studi Pendidikan Kimia FKIP UNS, Surakarta

² Dosen Program Studi Pendidikan Kimia FKIP UNS, Surakarta

* Keperluan korespondensi, Telp: +6285799383497, email: hikmah.lythium@gmail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan kajian teoritis untuk menentukan celah energi kompleks Ag-*Phthalocyanine* dengan menggunakan metode semiempiris ZINDO/1, metode ini merupakan metode eksperimen '*in silico*' yaitu metode eksperimen melalui perhitungan komputer terhadap persamaan Schrödinger untuk menggambarkan sifat-sifat elektron dari suatu atom atau molekul. Penelitian terhadap *Phthalocyanine* pada skala laboratorium sudah dilakukan sejak awal penemuan dari senyawa ini, pada tahun 1907. Pada tahun 1935 J.Montearth Robertson menemukan sintesis kompleks *Phthalocyanine*-logam. Potensi senyawa kompleks ini cukup baik sebagai bahan semikonduktor, sehingga masih dikembangkan sampai sekarang. Pada penelitian ini, struktur molekul kompleks Ag- *Phthalocyanine* digambarkan struktur tiga dimensi pada program perangkat lunak *hyperchem* versi 8.0, melalui metode semiempiriss ZINDO/1 untuk mendapatkan optimasi geometri, sehingga dapat dilakukan perhitungan komputasi pada Celah Energi melalui selisih HOMO-LUMO, nilai serapan Ultraviolet dan Tampak (UV/Vis) maupun terhadap vibrasi elektronik inframerah.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa Celah energi dari kompleks [AgPc]⁻¹ bernilai 2,34 eV, yang berarti cukup kecil sehingga dapat berpotensi sebagai bahan semikonduktor organik. Sedangkan daerah serapannya berada pada panjang gelombang 259,93 nm yaitu daerah serapan UV-C serta memiliki daerah serapan inframerah pada panjang gelombang 3,8 µm, sehingga dapat dikembangkan sebagai *mid-infrared* sensor.

Kata Kunci: *Phthalocyanine*, *semikonduktor organik*, *semiempiris ZINDO/1*, *mid-infrared sensor*.

PENDAHULUAN

Dewasa ini, bahan semikonduktor organik yang dikonjugasikan dengan logam sangat menarik untuk beberapa aplikasi optik dan elektronik. Senyawa tersebut memberikan kemudahan dalam pembuatannya karena struktur kimia yang fleksibel dapat dirancang untuk maksud khusus. Contoh bahan semikonduktor organik adalah *Antrasena*, *Naphtaline*, *Polyacetylane*, *Porphyrin*, dan *Phthalocyanine*.

Bahan organik yang dipilih adalah bahan yang memiliki kemampuan menyerap foton dari sinar matahari pada panjang gelombang sinar tampak. Kemampuan senyawa kimia untuk menyerap foton bergantung pada susunan elektron disekeliling inti atom struktur senyawa tersebut. Bilamana foton diserap oleh suatu molekul, elektron naik ke tingkat energi yang lebih tinggi, sementara foton harus memiliki sejumlah energi minimum [1]. Semakin luas spektrum absorpsi, semakin baik kemampuan mengeksitasi elektron menuju ke elektroda, dalam hal ini menyerupai klorofil. Klorofil sebagai salah satu agen pada proses fotosintesis melibatkan penyerapan sinar matahari (foton), transfer energi, dan transfer elektron.

Salah satu bahan organik yang menyerupai struktur senyawa dalam klorofil yaitu *Phthalocyanines*. Struktur *Phthalocyanines* mempunyai ikatan rangkap terkonjugasi yang memungkinkan

terjadinya proses serapan gelombang elektromagnetik untuk mengeksitasi elektron-elektron dari *ground-state* ke *excitation-state*. Beda energi antara *ground-state* dengan *excitation-state* mempunyai hubungan yang sangat erat dengan celah energi. Sementara itu, celah energi yang kecil memungkinkan bagi suatu bahan untuk dijadikan sebagai bahan semikonduktor yang baik. Aplikasi bahan semikonduktor selanjutnya dapat diketahui dari pertimbangan nilai *band gap*, aktifitas serapan *UV-Vis* dan *Infrared*.

Bagian yang berperan penting lainnya dalam sifat semikonduktor organik adalah jenis atom logam yang dikonjugasikan pada bahan organik tersebut. Logam yang memiliki energi ionisasi kecil akan mudah melepaskan elektron pada saat dikonjugasikan dengan bahan organik. Semakin mudah melepaskan elektron, maka sifat konduktivitasnya (semikonduktor dan konduktor) akan bertambah [2].

Hampir semua logam yang terdapat pada tabel periodik pernah terkonjugasi pada pusat cincin struktur *Phthalocyanine* dengan sedikit variasi metode preparasi yang berbeda [3].

Pada penelitian sebelumnya, Sudanti (2006) telah melakukan kajian terhadap *Ag-Porphyrin*, menggunakan ZINDO/1 melalui eksperimen komputer. Hasil kajian menunjukkan bahwa kompleks *Ag-Porphyrin* mempunyai celah energi

sebesar 2,12 eV, daya serapan inframerah dengan intensitas serapan 5,08 μm pada panjang gelombang 1968.99 cm^{-1} [4].

Perak memiliki konduktivitas termal tinggi, logam Perak memiliki kontak terendah, resistensi dari logam Perak memiliki reflektifitas optik logam tertinggi. Perak stabil di udara murni dan air. Sejalan dari pernyataan ini, Ma, Cheng, & Zhao (2003) melaporkan bahwa penambahan perak (Ag) ke dalam Palladium (Pd) meningkatkan konduktivitas proton pada film Pd, dalam hal ini film Pd-Ag memiliki konduktivitas proton yang lebih tinggi dibandingkan film Pd murni [5].

Eksperimen komputer memainkan peranan yang sangat penting dalam perkembangan sains. Program-program perangkat lunak (*software*) terus mengalami perkembangan, termasuk *software* berbasis sains dalam rangka mempermudah eksperimen untuk mendeskripsikan suatu sistem kimia-fisika dengan masuknya unsur baru diantara eksperimen dan teori yaitu eksperimen komputer, yang lebih dikenal dengan nama "komputasi sains" [6].

Program yang digunakan dalam komputasi sains didasarkan pada berbagai metode mekanika kuantum. Proses ini melibatkan perhitungan-perhitungan tingkat tinggi yang sangat kompleks. Salah satu metode yang berkembang adalah metode semi empirik *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap/1* atau disingkat ZINDO/1.

ZINDO/1 adalah metode kimia kuantum semiempiris yang digunakan dalam kimia komputasi. Ini merupakan pengembangan dari metode *Intermediate*

Neglect of Differential Overlap (INDO). Berbeda dengan INDO yang benar-benar terbatas pada molekul organik, ZINDO/1 ini dapat digunakan molekul organik yang mengandung atom golongan transisi pada tabel periodik, bahkan termasuk unsur alkali tanah [7].

METODE PENELITIAN

Perhitungan dilakukan menggunakan komputer dengan spesifikasi prosesor Prosesor Intel (R) Atom (TM) CPU N2800 @1,86 GHz, Harddisk 289,1 GB, Random Access Memory (RAM) 2,00 GB. Perhitungan komputasi menggunakan sistem operasi *Windows 7 Home Premium*. Sedangkan untuk perangkat lunak digunakan program untuk memodelkan molekul Phthalocyanine dasar dan kompleks Ag-Phthalocyanine 2 dimensi, yaitu dengan CS ChemDraw Ultra 8.0 for Windows dan program HyperChem 8.0 for Windows.

Setelah molekul dibuat dengan CS ChemDraw Ultra 8.0, kemudian dipindahkan ke HyperChem 8.0 for Windows untuk proses perhitungan komputasi molekul meliputi optimasi geometri dan perhitungan E_{HOMO} dan E_{LUMO} , spektra elektronik UV/VIS dan IR menggunakan metode semiempiris ZINDO/1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Kajian Optimasi Geometri

Kajian optimasi geometri ini dilakukan untuk memperoleh hasil bentuk molekul stabil. Untuk memperoleh keakurasian data maka ramalan dari bentuk

2D kompleks $[AgPc]^{-1}$ diperoleh berdasarkan penelitian sebelumnya, yang diambil berdasarkan teori dari *Research Journal of Chemical Sciences* yang telah mempublikasikan tentang *Phthalocyanines*.

Hasil Optimasi Geometri ini tersimpan sebagai log files, untuk mengetahui Energi Total dari sintesis $[AgPc]^{-1}$ ini dilakukan juga optimasi dari masing-masing molekul pembentuknya. Adapun untuk mengetahui Energi total dari kompleks $[AgPc]^{-1}$ yang mencerminkan energi potensial minimum dari struktur molekul yaitu;

$$E [AgPc]^{-1} = E_{total \text{ Produk}} - E_{total \text{ Reaktan}}$$

Berdasarkan proses Optimasi Geometri dengan metode ZINDO/1 ini didapatkan perbedaan hasil energi optimasi dari *Phthalocyanine* dasar yaitu -191683,6466421 kcal/mol, sedangkan kompleks $[AgPc^{-1}]$ sebesar -214393,3148628 kcal/mol. Kompleks $[AgPc^{-1}]$ lebih stabil karena energi

optimasinya lebih kecil dibandingkan *Phthalocyanine* dasar.

B. Bentuk Molekul Ag-Phthalocyanine $[AgPc]^{-1}$

Bentuk molekul merupakan penggambaran kedudukan atom-

atom yang membentuk molekul dalam ruang geometri. Penentuan bentuk molekul dalam bentuk geometri dilakukan setelah optimasi geometri. Optimasi geometri ini akan membuat sudut tolakan maksimum dari atom-atom sehingga menghasilkan energi global minimum. Sudut tolakan ini juga menyebabkan panjang ikatan antar atom saling menyesuaikan diri. Hasil panjang ikatan dan dapat dilihat pada Tabel 1

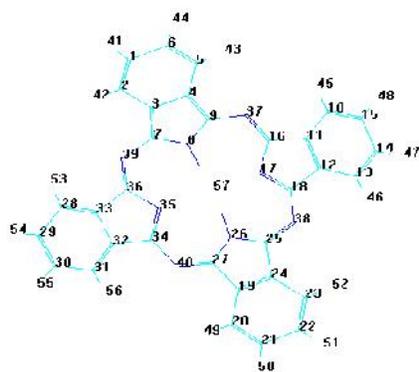
Energi global minimum yang dihasilkan sebesar -21775,1985 kcal/mol menghasilkan bentuk molekul tetrahedral tidak simetris atau *disfenoidal*. Bentuk molekul ini dapat dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2

Tabel 1. Panjang Ikatan Antar-Atom Ring *Phthalocyanine* (hyperchem 8.0, 2013)

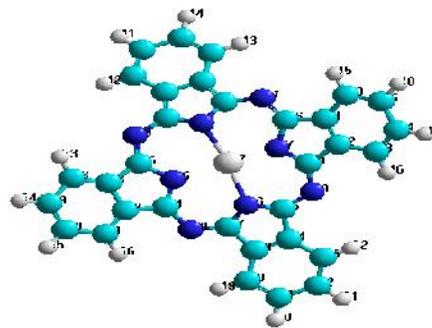
Parameter	Atom yang terlibat	Nilai
Panjang Ikatan ()	Ag-N8	2,25393
	Ag-N17	2,2533
	Ag-N26	2,23525
	Ag-N35	2,25306
	N8-N17	2,88904
	N17-N26	2,88992
	N26-N35	2,86252
	N35-N8	2,87783
Besar Sudut(°)	N35-N8-N17	85,5157
	N8-N17-N26	92,0829

N17-N26-N35	85,8063
N26-N35-N8	92,9137
N17-Ag-N35	143,27
N8-Ag-N26	166,454

Bentuk Molekul Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$

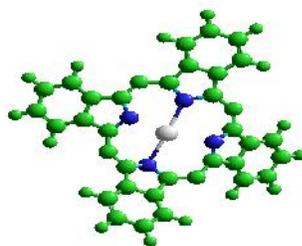


(a)

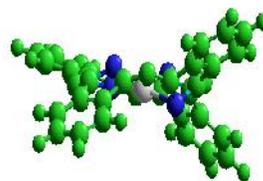


(b)

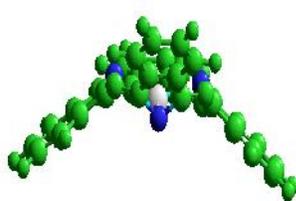
Gambar. 1. Bentuk Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$ Teroptimasi dan Penomoran Atom-Atom (*Hyperchem 8.0*; 2013) (a) Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$ 2D; (b) Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$



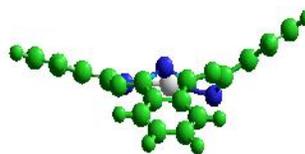
(a)



(b)



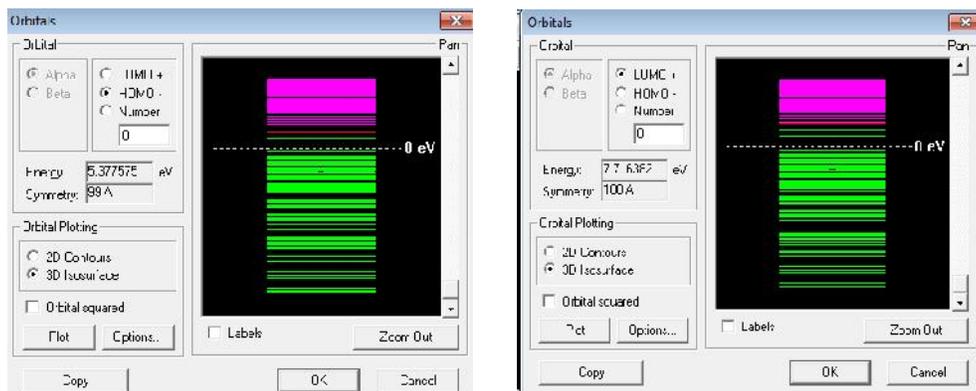
(c)



(d)

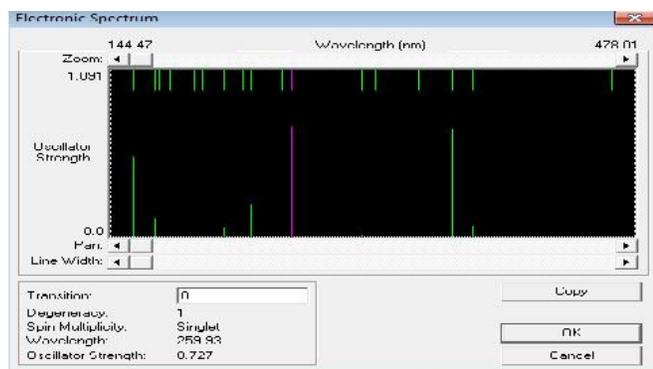
Gambar. 2 Bentuk Molekul 3D dari Optimasi Geometri Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$ *hyperchem 8.0* (a) Tampak Atas; (b) Tampak Samping Bawah; (c) Tampak Samping Depan; (d) Tampak Samping

Tingkatan Energi HOMO-LUMO Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$



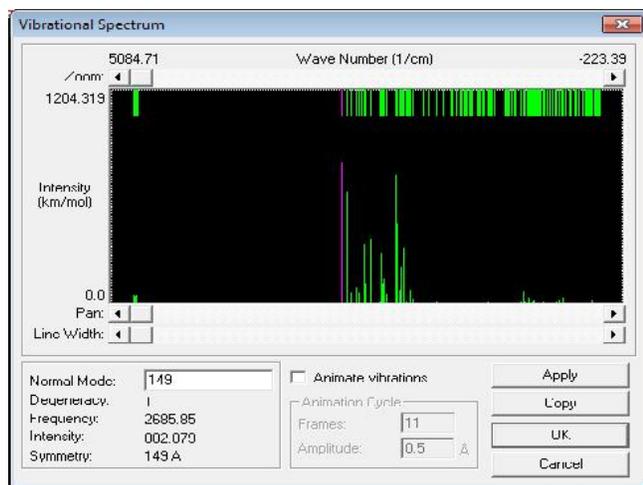
Gambar 3. Dialog Box Spektra Tingkatan Energi HOMO-LUMO Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$

Spektra Elektronik Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$



Gambar 4. Spektra UV-VIS Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$

Spektra Vibrasi Kompleks $[\text{AgPc}]^{-1}$



Gambar 5. Spektrum Vibrasi/ IR Kompleks $[AgPC]^{-1}$

C. Celah Energi

Kajian terhadap celah energi akan mengarahkan pada pemanfaatan bahan/molekul tersebut sebagai pengembangan aplikasi bahan semikonduktor.

Celah energi (band gap) yang begitu kecil, akan sangat berarti apabila daya serapan bahan tersebut besar, sehingga senyawa ini bakal menjadi detektor inframerah organik atau detektor cahaya yang dapat dilihat dari hasil spektra UV-Vis dan inframerah.

Celah Energi pada metode ZINDO/1 dapat dilihat berdasarkan hasil spektra tingkatan energi pada orbital-orbitalnya, yang digambarkan oleh energi HOMO-LUMO. HOMO adalah orbital tertinggi pada pita valensi yang ditempati elektron. Sedangkan LUMO adalah orbital terendah pada pita konduksi yang ditempati elektron. Celah energi mencerminkan perbedaan tingkatan energi antara Energi HOMO terhadap energi LUMO, yang dinyatakan dengan;

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

Selanjutnya, hasil perhitungan geometri pada metode ZINDO/1 berdasarkan spektra tingkatan energi dari energi HOMO-LUMO kompleks $[AgPc]^{-1}$ diperoleh Egap sebesar 2,33878 eV, hasil ini menunjukkan hasil yang cukup baik bagi suatu bahan berpotensi bahan semikonduktor, dan masih dalam rentangan Egap berpotensi bahan semikonduktor. Perolehan efisiensi bahan semikonduktor yang baik, diperlukan energi foton atau daya serap yang lebih besar dari nilai Eg. Daya serap ini dapat diperoleh, dengan melakukan kajian terhadap spektra UV VIS pada kompleks $[AgPc]^{-1}$ ini.

D. Kajian Spektra UV-VIS

Pada penelitian ini pengamatan spektra UV-Vis dari molekul $[AgPc]^{-1}$ dilakukan berdasarkan hasil perhitungan transisi elektronik menggunakan metode semiempirik ZINDO/1 secara CIS.

Semakin tinggi nilai panjang gelombang, maka semakin kecil energi yang diperlukan untuk menyerap foton. Karena eksitasi elektronik yang menghasilkan reaksi fotokimia diinduksi

oleh absorpsi radiasi elektromagnetik ultraviolet (UV) atau cahaya tampak (Vis) dari suatu molekul, maka energi serapan radiasi (foton) yang didapatkan untuk *Phthalocyanine* dasar adalah sebesar 7,0445 eV, dan kompleks [AgPC]⁻¹ sebesar 4,7870 eV. *Phthalocyanine* dasar memang memiliki energi yang cukup besar untuk absorpsi foton, namun dengan panjang gelombang sebesar 176,34 eV, *Phthalocyanine* dasar tidak dapat dijadikan sebagai penyerap sinar sebatas UV.

Berdasarkan pada panjang gelombang serapan UV-Vis yang sudah distandarisasikan (UV-A dengan kisaran panjang gelombang 320-400 nm, UVB dengan kisaran panjang gelombang 290-320 nm, UV-C dengan kisaran 200- 290 nm) sedangkan sinar tampak (*Visible*) berada pada daerah panjang gelombang 350-750 nm. Maka kompleks [AgPC]⁻¹ termasuk dalam rentangan UV-C.

E. Kajian Spektrum Vibrasi Inframerah

Spektrum vibrasi infra merah digunakan untuk melihat hasil absorpsi molekul yang didasarkan pada pengukuran transisi vibrasi gugus fungsi pada molekul tersebut. Pengukuran terhadap spektroskopi IR berada pada panjang gelombang 750 nm- 2,5 μm atau dinyatakan dalam bilangan gelombang (cm⁻¹), yang mana hubungan panjang gelombang dengan bilangan gelombang dinyatakan oleh $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, dimana $\bar{\nu}$ merupakan bilangan gelombang.

Hasil Vibrasi elektronik pada *Phthalocyanine* dasar memiliki panjang gelombang sebesar 11,4 μm, sedangkan kompleks [AgPC]⁻¹ sebesar 3,8 μm, hal ini

menunjukkan panjang gelombang pada *Phthalocyanine* dasar lebih lebar, sehingga energinya lebih kecil. Seperti yang kita ketahui, perbedaan antara spektrum absorpsi ultraviolet dan spektrum absorpsi inframerah adalah pada spektrum absorpsi ultraviolet dinyatakan panjang gelombang terhadap intensitas serapan. Sedangkan pada spektrum absorpsi inframerah dinyatakan dengan bilangan gelombang terhadap persen transmittan (absorpsi). Adanya peningkatan serapan sebelum dan sesudah dikonjugasikan atom Ag, menunjukkan bahwa *Phthalocyanine* terkonjugasi Ag (kompleks [AgPc]⁻¹), mempunyai daya serapan inframerah dengan intensitas serapan lebih tinggi dengan panjang gelombang lebih kecil. Berdasarkan hasil ini menunjukkan bahwa kompleks [AgPC]⁻¹ dapat digunakan sebagai sensor inframerah pada rentangan *mid-infrared*.

KESIMPULAN

Bentuk molekul kompleks [AgPc]⁻¹ teroptimasi menggunakan metode ZINDO/1 memiliki energi global minimum sebesar - 21775,1985 kcal/mol berada dalam geometri koordinasi tetrahedral tidak simetris / disfenoidal yakni bentuk molekul dengan logam Ag berada dalam pusat kompleks *Phthalocyanine* hampir sejajar dengan dua atom N membentuk sudut 166,454°, dan dua atom N lain membentuk sudut sebesar 143,27 ° terhadap Ag .

Berdasarkan perhitungan komputasi dengan metode semiempiris ZINDO/1 didapatkan energi celah dari kompleks [AgPc]-1 bernilai 2,34 eV, yang berarti

cukup kecil sehingga bahan dari kompleks ini dapat berpotensi sebagai bahan semikonduktor organik. Kompleks [AgPc]-1 memiliki daerah serapan UV-C pada panjang gelombang 259,93 nm serta

UCAPAN TERIMA KASIH

Kesempatan ini kami gunakan untuk mengucapkan terima kasih kepada Allah Azza wa Jalla yang Maha Sempurna dengan membukakan ilmu pengetahuan yang bermanfaat, untuk Bapak Dr. Suryadi Budi Utomo, MSi selaku dosen pembimbing, kami mengucapkan terima

kasih atas kesabaran dalam membimbing ilmu yang diberikan, semangat yang pantang menyerah dan untuk selalu menjaga hubungan silaturahmi tak luput kami memohon maaf sebesar – besarnya atas segala khilaf.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Lehninger, A. L., 1994. *Dasar-Dasar Biokimia (Jilid 2)*. Jakarta: Erlangga.
- [2] Pamungkas, G. & Sanjaya, I. G. M., Kajian Teoritis untuk Menentukan Celah Energi Porfirin Terkonjugasi Logam Kalsium Menggunakan Teori Fungsi Kerapatan (DFT). *UNESA Journal of Chemistry*, 2013, 2-1, 54-61.
- [3] Jain, N. C., The Pilgrimage of the Wonder Macromolecule: hthalocyanine. *Res. J. Chem. Sci.*, 2011, 1-3, 2-5.
- [4] Sudanti, S., 2006. *Kajian Teoritis untuk Menentukan Celah Energi*

memiliki daerah serapan inframerah pada panjang gelombang 3,8 μm , sehingga dapat dikembangkan sebagai mid-infrared sensor.

Porfirin Terkonjugasi Atom Perak dan Tembaga dengan menggunakan Metode Mekanika Kuantum Semiempiris ZINDO/1 (Skripsi). Jogjakarta: UGM .

- [5] Ma, Z. Q., Cheng, P. & Zhao, T., A Palladium-Alloy Deposited Nafion Membrane for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Membr. Sci.*, 2003, 327-336.
- [6] Young, D. C., 2001, *Computational Chemistry; A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York: John Willey & Sons, Inc.
- [7] Zerner, M., *Reviews in Computational Chemistry*. Eds. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, *VCH*, 1991, 313-320

Tanya Jawab

Pemakalah : Aulia Hikmah D
Penanya : Cici Putri L
Pertanyaan : Mengapa digunakan metode semiempiris zindo/1?
Jawaban : Metode semiempiris lebih akurat dalam perhitungan, metode zindo/1 dipilih karena sesuai dengan karakteristik nya pada [Ag-Pc]⁻¹