

## STUDI CELAH ENERGY 1,3,4 MONOMER DAN DIMER TIADIAZOL TERSUBSTITUSI-BH<sub>2</sub>

Elvy Rahmi

*Jurusan Tarbiyah STAIN Batusangkar  
Jl. Sudirman No.137 Kuburajo Lima Kaum Batusangkar, Sumatera Barat  
Email: rahmielvy@yahoo.com*

### ABSTRACT

The band gap of a 1,3,4 thiadiazole of monomer and dimer in anti position, monomer and dimer of its -BH<sub>2</sub> substituted of those compounds had been studied by Calzaferri method. The optimized geometry had been obtained by optimizing the bond length ( $\rho$ ) and bond angle ( $\alpha$ ). The bond surface ( $\delta$ ) was not been optimized since those molecules were assumed to be planar. The band gap was determined by measuring the different of HOMO and LUMO of the optimal condition. From there studies it were obtained that the Eg 1,3,4 thiadiazole monomer and dimer in anti position, monomer and dimer of its substituted -BH<sub>2</sub> were 4,35793 eV; 3.31008eV ; 4.8900eV ;3,09322 eV; 3.11124 eV, respectively. Based on Eg. valued it was concluded that monomer substituted by -BH<sub>2</sub>, 1,3,4 thiadiazole dimer in anti position and dimer of its substituted -BH<sub>2</sub> have Eg in semiconductor range (1,0-3,5 eV). The 1,3,4 thiadiazole monomer had Eg in the isolator range.

Key words: Monomer, Dimer, Tiadiazol Tersubstitusi-BH<sub>2</sub>

### PENDAHULUAN

Para ahli kimia berusaha untuk menemukan material baru yang berpotensi sebagai bahan semikonduktor. Hal ini disebabkan semakin meningkatnya kebutuhan terhadap bahan semikonduktor. Tidak hanya pada industri kimia, makanan dan pakaian, namun kini polimer juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan elektronik. Beberapa laporan yang ditemukan oleh para ahli kimia menyatakan kemampuan polimer sebagai bahan semikonduktor. Polimer senyawa organik baik itu homosiklik atau heterosiklik menjadi sorotan utama, bahkan oligomer dan kooligomernya. Polimer atau oligomer senyawa organik heterosiklik polikonyugasi berpotensi sebagai bahan semikonduktor (Aleman, 1996).

Kooligomer tiopen (T), pirol (P) dan benzen (B), dalam rangkaian (TPT)<sub>n</sub>, (BPB)<sub>n</sub> dan (BTB)<sub>n</sub>, didapatkan mempunyai Eg antara 6,2-7,5 eV untuk jumlah  $1 < n < 4$  (Nobutoki, 1996). Beberapa peneliti menyatakan bahwa polimer tiopen dan derivatnya mem-

punyai potensi untuk digunakan sebagai material semikonduktor (Forni, 1997). Jumlah monomer penyusun polimer atau oligomer memegang peranan penting. Tingkat energi HOMO dan LUMO dari sistem  $\pi$  akan berubah sesuai dengan perubahan jumlah monomer. Penurunan nilai Eg ini berbanding lurus dengan penambahan cincin (Salzer, 1998). Pengaruh donor atau aseptor elektron oleh substituen juga memegang peranan penting terhadap nilai Eg. Pengaruh substituen yang berbeda akan memberikan nilai Eg yang berbeda (Emdeniz, 2000)

Pada dekade terakhir ini, penelitian intensif secara teoritis dan eksperimental terhadap material semikonduktor tertuju pada polimer atau kopolimer senyawa organik heterosiklik polikonyugasi yang mempunyai keunggulan yang sangat berarti jika dibandingkan dengan jenis semikonduktor anorganik di antara elastis, transparan. Sehingga diharapkan dapat bermanfaat dalam berbagai aplikasi.



Polimer senyawa organik yang berpotensi sebagai bahan semikonduktor diantaranya yaitu politiofen dan derivatnya (Brocks, 1996) dan polipirol (Cairn, 2003). Dari hasil penelitian, beberapa polimer ini didapatkan celah energi ( $E_g$ ) yang sempit yakni 1-3,5 eV dalam daerah semikonduktor, akan tetapi molekulnya kurang stabil dan mudah teroksidasi. Oleh karena itu dicari polimer derivat tiofen yang stabil, diantaranya yang menarik dipelajari adalah oligomer tiadiazol dan derivatnya (Emdeniz, 2001).

Substituen donor atau aseptor elektron  $\pi$  pada oligomer dapat memperbaiki efisiensi konjugasi elektron  $\pi$  sepanjang sistem diena dan akan mempengaruhi sifat elektronik oligomer (Delaere, 2000). Dari beberapa laporannya dikatakan bahwa dengan adanya substituen ini akan memperkecil  $E_g$ , substituen  $-OCH_3$  (donor) dan  $-NO_2$  (aceptor) pada oligomer tiofen dapat mempersempit celah energi (De Oliveveira, 2000).

Dalam penentuan celah energy dari suatu molekul, melibatkan teori orbital atom. Teori orbital molekul (TOM) telah berkembang sejak tahun 1930, yang dikembangkan oleh para ahli kimia diantaranya Huckel, Hund dan Mulliken. Menurut teori ini, orbital molekul (OM) terbentuk dari gabungan dua atau lebih orbital atom (OA) yang mempunyai tingkat energi sama atau hampir sama. Penggabungan OA terjadi secara kombinasi linear.

$$Y_{ab} = C_a\psi_a + C_b\psi_b \text{ (OM ikatan)}$$

$$Y_{*ab} = C_a\psi_a - C_b\psi_b \text{ (OM anti ikatan)}$$

Di mana:  $\psi$ =fungsi gelombang OM;  $\varphi$ =fungsi gelombang OA; C=konstanta yang menyatakan sumbangan masing - masing atom untuk membentuk molekul.

Fungsi gelombang  $\psi_{AB}$  adalah OM ikatan, dimana kerapatan elektron terpusat pada daerah antara inti atom. Sedangkan fungsi gelombang  $\psi_{*AB}$  disebut dengan orbital OM anti ikatan, dimana pada orbital ini kerapatan elektron terpusat pada tempat-tempat yang jauh dari daerah antara kedua inti. Apabila dibandingkan energinya, maka akan terlihat bahwa OM anti ikatan mempunyai energi yang lebih tinggi dari OM ikatan, sehingga dengan adanya elektron pada OM anti ikatan tersebut akan memperlemah ikatan.

Metoda EHMO merupakan metoda semiempiris yang didasarkan pada teori orbital molekul, karena disamping data perhitungan juga dibutuhkan data eksperimen sebagai pembanding. Metoda ini mengikutsertakan elektron pi ( $\pi$ ) dan sigma ( $\sigma$ ). Ini menyebabkan kerumitan sehingga perlu bantuan komputer untuk menghitungnya. EHMO dikembangkan oleh Roald Hoffmann. Metoda ini dapat diaplikasikan pada molekul hidrokarbon, baik yang berkonjugasi maupun yang tidak berkonjugasi.

Pada penerapan metoda ini, pertama dengan menentukan koordinat kartesian molekul dan tahap kedua penentuan *basis set*. Dimana *basis set* yang digunakan biasanya berupa fungsi gelombang atom dan hanya memperhatikan elektron valensi, orbital eksponen ( $\xi$ ) dan potensial ionisasi (IP). Bentuk fungsi gelombang atom tersebut adalah;

$$\varphi_{(n,z,s)} = r^{n-1} e^{-(z-s)/r}$$

dimana:  $z$ = nomor atom;  $n$ = bilangan kuantum utama;  $s$ = konstanta screening;  $r$  = jari-jari atom;  $(z-s)/r$  = orbital eksponen

Menurut metoda ini struktur yang paling stabil adalah yang mempunyai energi total yang paling negatif atau paling kecil. Energi total dari sistem merupakan penjumlahan energi setiap elektron. Metoda ini juga bisa menggambarkan sifat ikatan antar atom, diantaranya distribusi elektron valensi, fungsi gelombang masing-masing orbital molekul serta muatan setiap atomnya.

Kelemahan metoda EHMO yaitu tidak dapat menentukan frekuensi vibrasi dari suatu vibrasi ulur. Hal ini disebabkan interaksi elektrostatik dua atom tidak diperhitungkan. Oleh sebab itu, optimasi geometri tidak dapat dilakukan. Berdasarkan kelemahan metoda EHMO, maka digunakan metoda Calzaferri.

Pada metoda Calzaferri, masukan data dinyatakan dalam koordinat internal. Koordinat internal yang diperlukan berupa: jarak sebagai vektor ( $\theta$ ) sudut antara vektor dengan vektor yang mendahuluinya ( $\alpha$ ), serta sudut antara bidang yang memuat vektor dengan bidang sebelumnya. Untuk mempermudah penentuan panjang dan sudut vektor maka digunakan *dummy*. Dalam penomoran, *dummy* diberi nomor paling akhir dari sistem. Hal ini disebabkan karena *dummy* tidak diikuti-



an optimasian. Te  
 kul (ih berkembang s  
 i diartikan oleh s  
 Menu ini, orbital molekul  
 (OA) mempunyai tingkat  
 atau sama. Penggabungan  
 secara binasi linear.  

$$Y_{ab} + C_b \phi_b$$
  

$$D_{na} \phi_a - C_b \phi_b$$
  

$$\phi_i$$
  
 me-kan gan masing - masing  
 aton uk untuk molekul.

struktural  
 mempunyai  
 atau paling kec  
 merupakan penjur  
 on. Metoda ini jug  
 ikatan antar atom,  
 elektron valensi, fungsi  
 masing orbital molekul

ngsi gelombang  $\psi_{AB}$  adalah OM ikt  
 ta, dan kean elektron terpusat pa  
 arah antara ii atom. Sedangkan fungs  
 gelombang  $\psi_{AB}$  disebut dengan orbital  
 anikan, dimana pada orbital ini kerapa  
 elektron terpusat pada tempat-tempat  
 jan dan da-h energi. ma akan terbagi  
 bandingkan energi. ma akan terbagi  
 bahwa OM anti ikatan ne unyai  
 yang lebih tinggi dari OM an, seh  
 dengan adanya elektron pada anti  
 tersebut akan memperlemah ika

Metoda EMO yaitu tidak  
 MO, perasah kelemahan metoda  
 Pada metoda Calzaferri,  
 atak dalam dina internal. Koor-  
 at internal yang erukn berupa: jarak  
 vektor yan mendahu,  $\alpha$ , serta sudut  
 vektor yang me- vektor dengan  
 bidang yang me- vektor dengan  
 ikidang sebelumnya. Untuk mempernudah pe-  
 entuan panjang dan sudut ektor maka di-  
 metakan *dummy*. Dalam peneroran, *dummy*  
 teori beri nomor paling akhir dari sistem. Hal ini  
 data disebabkan karena *dummy* tidak diikut-

semiempiris yang didasarkan pa  
 bital molekul, karena disamping  
 hitungan juga dibutuhkan data eksperi  
 sebagai pembanding. Metoda ini m  
 ikutsertakan elektron pi dan sigma ( $\sigma$ )  
 menyebabkan kerumitan sehinga  
 bantuan komputer untuk menhitung  
 EMO dikembangkan oleh Roald Hoffm  
 Metoda ini dapat diaplikasikan pada mo  
 hidrokarbon, baik yang berkonjugasi  
 yang tidak berkonjugasi.

Salah satu hasil data optimasi dari suatu  
 molekul dengan menggunakan program calza-  
 ferri akan didapatkan nilai celah energi ( $E_g$ ).  
 Celah energi ( $E_g$ ) merupakan perbedaan  
 tingkat energi HOMO dengan LUMO. Celah  
 energi ini dapat dijadikan penentu dalam sifat  
 konduksi suatu molekul.  

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

ini, per  
 dengan menentukan koordinat kartesian n  
 kul dan tahap kedua penentuan basis.  
 Dimana basis set yang digunakan bias  
 berupa fungsi gelombang atom dan h  
 memperhatikan elektron valensi, dan  
 eksponen. ( $\xi$ ) dan potensial ionisasi).  
 Bentuk fungsi gelombang atom terut  
 adalah;

$$\phi_{(n,z,s)} = r^{n-1} e^{-(z-s)/n}$$

Apabila suatu bahan mempunyai  $E_g$  dalam  
 rentang 1-3.5 eV. maka bahan tersebut  
 kategorikan sebagai bahan semi konduktor.  
 Bila  $E_g < 1$ , maka bahan bersifat sebagai  
 konduktor dan  $E_g > 3,5$  maka bersifat isolator.  
 Jadi untuk meningkatkan sifat konduktor sua-  
 tu bahan yang berasal dari senyawa organik  
 polikonyugasi adalah dengan cara mem-  
 persempit jarak antara kedua pita ini. Salah  
 satu caranya adalah dengan membentuk mo-  
 lekul polimer, polimer tersubstitusi dan  
 kopolimernya.



Penelitian kali ini diarahkan pada monomer dan dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  (aseptor). Geometri dan Eg derivat monomer 1,3,4 tiadiazol ini ditentukan secara semiempiris dengan menggunakan metode Calzaferri (program kimia kuantum no. 116) (Calzaferri, 1993) yang berdasarkan teori Exten-ded Huckel Molekuler Orbital (EHMO).

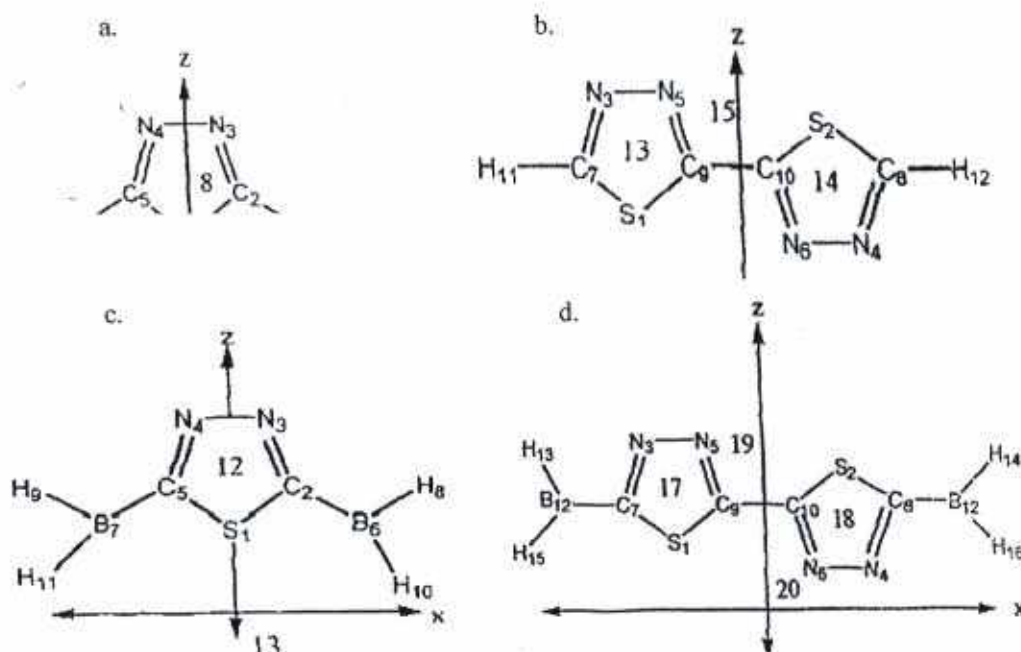
Sasaran utama penelitian ini adalah mendapatkan struktur geometri yang paling optimal dengan menggunakan parameter atom-atom derivat 1,3,4 tiadiazol yang telah dimodifikasi untuk mendapatkan Eg. Nilai Eg dijadikan patokan untuk menentukan baik atau tidaknya substituen  $-BH_2$  pada cincin tiadiazol untuk dijadikan sebagai material semikonduktor.

### METODE PENELITIAN

#### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan sebagai berikut: IBM personal computer Intel Pentium IV 133 MHz, Printer canon BJC-210 SP, *Software program QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange No. 116)*, Kalkulator. Struktur molekul yang diamati adalah monomer 1,3,4 tiadiazol, dimer 1,3,4 tiadiazol (posisi anti), monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$ , dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$ . Substituen  $-BH_2$  diletakkan pada posisi Ca-Ca pada ujung monomer dan dimer 1,3,4 tiadiazol. Dengan penambahan substituen  $-BH_2$ : diharapkan dapat me-lancarkan pergerakan elektron  $\pi$  dalam cincin sehingga dapat menurunkan nilai celah energi dari molekul monomer dan dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$ .

Struktur molekul dan penomoran atom-atom dari keempat molekul tersebut dapat terlihat pada Gambar 1 di bawah ini.



Gambar 1. Penomoran Atom-Atom Molekul 1,3,4 Tiadiazol. (a) Monomer 1,3,4 Tiadiazol;(b) Dimer 1,3,4 Tiadiazol pada Posisi Anti;(c) Dimer 1,3,4 Tiadiazol Tersubstitusi  $-BH_2$ ;(d) Dimer 1,3,4 Tiadiazol Tersubstitusi  $-BH_2$  (Posisi Anti).

### Prosedur Kerja

Sebelum melaksanakan optimasi, terlebih dahulu diramalkan struktur geometrinya, secara molekuler yang diamati dibuat planar. Kemudian semua atom dalam molekul diberi nomor sehingga posisi atom-atom tersebut dapat dinyatakan. Dalam koordinat internal. Semua parameter tersedia dalam program disebut parameter standar. Dalam penelitian ini parameter yang digunakan yaitu parameter modifikasi. Disamping itu panjang ikatan dalam molekul juga dikontrol oleh parameter pasangan atom (l+k) dalam

penelitian ini nilai (l+k) tidak diubah. Parameter yang telah dimodifikasi berupa potensial ionisasi (IP), orbital atom ( $IP_{3s}$  dan  $IP_{3p}$ , atom S;  $IP_{2p}$ , dan  $IP_{2o}$  atom C, B dan N serta  $IP_{1s}$  atom H), orbital eksponen setiap orbital atom  $\xi$  ( $\xi_{3s}$  dan  $\xi_{3p}$  atom S,  $\xi_{2s}$  dan  $\xi_{2p}$  atom C, B dan N serta  $\xi_{1s}$  atom H).

Koordinat internal awal untuk molekul 1,3,4 Tiadiazol dan derivatnya diperlihatkan pada Tabel 1. untuk mempermudah penentuan nilai  $\alpha$  vektor-vektor penyusun molekul, maka digunakan *dummy*.

Tabel 1 Sistem Koordinat Internal Awal 1,3,4 Tiadiazol

No	Vektor	Jarak (Å)	Sudut ( $\alpha$ )	Sudut ( $\delta$ )
1	9-8	3,032	180,00	0,00
2	8-1	1,224	360,00	0,00
3	8-2	1,205	82,40	0,00
4	8-3	1,215	144,95	0,00
5	8-4	1,215	-144,95	0,00
6	8-5	1,205	-82,40	0,00
7	8-6	1,110	184,00	0,00
8	8-7	1,110	-184,00	0,00

Keterangan Penomoran ini Berdasarkan Gambar 1(a)

Setelah ditentukan koordinat internal dari masing-masing molekul, maka dapat dilakukan proses optimasi molekul. Optimasi molekul bertujuan untuk mendapatkan struktur yang paling optimal yang ditandai dengan energi total ( $E_T$ ) terendah. Proses modifikasi parameter atom. Optimasi geometri dan penentuan celah energi ( $E_g$ ) monomer derivat 1,3,4 tiadiazol adalah sebagai berikut.

1. Disusun koordinat internal monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi dua gugus  $-BH_2$  pada ujungnya. Lintrk cincin monomer 1,3,4 tiadiazol, koordinatnya atau panjang ikatan sudut ikatannya serta parameter atom-atomnya digunakan hasil optimasi 1,3,4 tiadiazol). Untuk molekul pertama yang diamati adalah monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi dua gugus  $-BH_2$  pada ujungnya.
2. Parameter setiap atom B dan H (substituen) yang digunakan yaitu parameter modifikasi, meliputi variabel orbital eks-

ponen  $\xi$  meliputi  $\xi_{2s}$  dan  $\xi_{2p}$  atom B;  $\xi_{1s}$  atom H, variabel potensial ionisasi IP meliputi  $IP_{2s}$  dan  $IP_{2p}$  atom B;  $IP_{1s}$  atom H.

3. Penentuan optimasi pada tahap awal, untuk perubahan panjang ikatan menggunakan  $\pm 0,01$  Å dan untuk sudut  $\pm 0,5^\circ$ . Pada tahap akhir (molekul hampir mencapai keadaan optimal) maka perubahan panjang  $\pm 0,001$  Å dan sudut  $\pm 0,05^\circ$ .
4. Dilakukan variasi variabel secara bertahap. Artinya bila variasi yang satu dianggap variabel, variasi yang lain dibuat tetap. Setiap variasi variabel diikuti oleh optimasi bentuk mendapatkan molekul yang memiliki kedudukan dengan  $E_T$  yang paling minimum. Bila terjadi penyimpangan, variasi variabel dilanjutkan (optimasi diteruskan) demikian seterusnya.
5. Jika telah didapat energi yang paling minimum (antara dua set optimasi yang berurutan lebih kecil sama dengan 0,0001 eV), maka selisih nilai tingkat energi



LUMO dengan HOMO dapat dihitung (nilai menyatakan  $E_g$ ).

- Untuk mengoptimasi dimer prosesnya sama, namun digunakan data panjang dan sudut ikatan yang optimal dari monomer. oleh karena cincin bertambah, maka jumlah vektorpun akan bertambah sehingga *dummy* yang digunakan juga akan bertambah.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Studi geometri yang dilakukan terhadap molekul 1,3,4 tiadiazol (monomer dan dimer tiadiazol serta monomer dan dimer tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$ ) menggunakan masukan data berupa panjang ikatan ( $\ell$ ), sudut ikatan ( $\alpha$ ) dan sudut vektor dengan bidang ( $\delta$ ). Oleh karena molekul 1,3,4 tiadiazol terletak pada suatu bidang datar maka harga  $\delta$  untuk semua vektor 0.000, sehingga proses optimasi hanya

dilakukan pada panjang ikatan dan sudut ikatan parameter, atom penyusunnya molekul 1,3,4 tiadiazol yang digunakan berupa parameter yang telah dimodifikasi. Diharapkan dengan menggunakan parameter modifikasi ini diperoleh struktur geometri yang mendekati sebenarnya. Dari metoda Calzaferri diperoleh luaran berupa "*distance matrix*". Dari data tersebut dapat dihitung sudut ikatan antar atom dengan menggunakan aturan cosinus.

Dalam optimasi panjang dan sudut ikatan monomer 1,3,4 tiadiazol, data yang digunakan sebagai parameter atom yaitu data yang telah dimodifikasi. Parameter yang digunakan untuk optimasi monomer dan dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi dengan  $-BH_2$  dapat dilihat pada Tabel 3. Sedangkan untuk monomer dan dimer 1,3,4 tiadiazol parameter atom B tidak digunakan.

Tabel 2 Parameter Atom S C N, B dan H untuk Molekul Tiadiazol

Atom	Elektron Valensi	Orbital S			Orbital P		
		N	$\xi$	IP(eV)	N	$\xi$	IP(eV)
B	3	2	2,3000	-15,20	2	1,3000	-7,30
C	4	2	1,6360	-16,84	2	1,6250	-11,23
N	5	2	2,1080	-26,70	2	2,0968	-12,25
S	6	3	2,3608	-21,08	3	1,6492	-13,20
H	1	1	1,3000	-12,94			

Keterangan n= bilangan kuantum utama,  $\xi$ = eksponen orbital, IP= potensial ionisasi(eV)

Dalam penelitian ini parameter atom yang digunakan tidak diubah-ubah, karena diasumsikan parameter atom untuk monomer 1,3,4 tiadiazol sama dengan parameter atom untuk monomer tersubstitusi, dimer dan dimer tersubstitusi. Struktur molekul monomer 1,3,4 tiadiazol dibentuk dalam bentuk geometri yang simetris, sehingga pengoptimasian dilakukan secara rangkap atau kopel. Untuk mempermudah optimasi pada koordinat internal monomer 1,3,4 tiadiazol digunakan 2 buah *dummy*, yaitu nomor 8 dan 9. Posisi *dummy* nomor 8 berada pada sumbu Z di tengah-tengah molekul monomer 1,3,4 tiadiazol, sedangkan *dummy*, nomor 9 terletak pada per-

potongan sumbu X dan Z (titik 0,000 ). Dari data koordinat yang diperoleh, ada empat pasang vektor yang simetris, yaitu vektor nomor 3 dan 6. 4 dan 5,7 dan 8. Pada hasil luaran data yang telah dioptimasi didapatkan "*distance matrix*", yang merupakan indikator untuk mengetahui panjang ikatan yang terbentuk pada molekul tersebut. Dimana panjang ikatan atom yang dikopel memberikan nilai yang sama atau simetris. Perubahan terhadap panjang ikatan akan mempengaruhi sudut ikatan dalam molekul tersebut. Panjang dan sudut ikatan monomer 1,3,4 tiadiazol hasil optimasi dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3 Panjang dan Sudut Ikatan Monomer 1,3,4 Tiadiazol

Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Panjang Ikatan (Å)	Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Sudut Ikatan(°)
S1-C2 S1-C5	1,7210	<S1-C2-N3 <S1-C5-N4	109,049
C2-N3 C5-N4	1,3024	<C2-N3-N4 <C5-N4-N3	115,395
C2-H6 C5-H7	1,0760	<C2-S1-C5	91,118
N3-N4	1,3707		

Keterangan Penomoran Atom Sesuai dengan Gambar 1.a

Untuk optimasi panjang dan sudut ikatan monomer 1,3,4 Tiadiazol tersubstitusi -BH<sub>2</sub>, data hasil optimasi monomer tiadiazol digunakan sebagai masukan data pada monomer tiadiazol tersubstitusi -BH<sub>2</sub>. Substituen -BH<sub>2</sub> diletakan pada ujung-ujung monomer 1,3,4 tiadiazol pada posisi C $\alpha$ . Parameter atom B yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 2.

Pada koordinat intenal monomer tiadiazol tersubstitusi menggunakan 2 buah *dummy* yaitu dengan penomoran 12 dan 13, dengan posisi yang sama seperti monomer 1,3,4 tiadiazol. Panjang dan sudut ikatan monomer 1,3,4 tiadiazol hasil optimasi dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4 Panjang dan Sudut Ikatan Monomer 1,3,4 Tiadiazol Tersubstitusi -BH<sub>2</sub>

Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Panjang Ikatan (Å)	Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Sudut Ikatan(°)
S1-C2 S1-C5	1,7283	<S1-C2-N3 <S1-C5-N4	109,074
C2-N3 C5-N4	1,3302	<C2-N3-N4 <C5-N4-N3	115,385
C2-B6 C5-B7	1,6470	<C2-S1-C5	91,100
B6-H8 B7-H9	1,1820	<C2-B6-H8 <C5-B7-H9	119,650
B6-H10 B7-H11	1,1810	<C2-B6-H10 <C5-B7-H11	120,253
N3-N4	1,3273		

Keterangan Penomoran Atom -Atom Sesuai dengan Gambar 1(b)

Dengan adanya substituen -BH<sub>2</sub> pada ujung-ujung monomer 1-3.4 tiadiazol posisi C $\alpha$ -C $\alpha$  mempengaruhi panjang ikatan dalam cincin tiadiazol. Bila dibandingkan dengan monomer 1,3,4 tiadiazol (Tabel 3 dan Tabel 4), pengaruhnya dapat dilihat pada ikatan S<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> dan S<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>, dengan perbedaan sebesar 0,0073Å. ikatan C<sub>2</sub> . N<sub>3</sub> dan C<sub>2</sub> . N<sub>4</sub> dengan perbedaan sebesar 0,0279 Å. Sedangkan pada ikatan N<sub>3</sub> . N<sub>2</sub> memiliki perbedaan 0,0434 Å. Hal ini disebabkan pengaruh substituen -BH<sub>2</sub>

yang bersifat akseptor elektron pada ujung-ujung cincin 1,3,4 tiadiazol. Selain itu pengaruh substituen -BH<sub>2</sub> juga dapat dilihat pada energi total yang semakin rendah bila dibandingkan dengan monomer 1,3,4 tiadiazol.

Pada optimasi panjang dan sudut ikatan dimer 1,3,4 Tiadiazol, hasil optimasi panjang ikatan dan sudut ikatan dapat dilihat pada Tabel 5. Bila dibandingkan antara panjang ikatan monomer 1,3,4 tiadiazol dengan dirner 1,3,4



Tiadiazol (Tabel 3 dan Tabel 5). cukup berbeda. Hal ini disebabkan vektor yang dikopel pada proses optimasi pada dirner 1,3,4 tiadiazol berbeda dengan monomer 1,3,4 tiadiazol. Selain itu dapat kita lihat, pada dimer 1,3,4 tiadiazol, panjang ikatan antara C<sub>7</sub>-S<sub>1</sub>

dengan C<sub>9</sub>-S<sub>1</sub> berbeda sekitar 0,0363 Å. Hal ini disebabkan vektor yang membentuk ikatan C<sub>7</sub>-S<sub>1</sub> dan C<sub>9</sub>-S<sub>1</sub> pada proses optimasi tidak dikopel. Hasil optimasi panjang dan sudut ikatan dimer tridiazol posisi anti dapat dilihat pada tabel 5.

Tabel 5 Panjang dan Sudut Ikatan Optimal Dimer 1,3,4 Tiadiazol Posisi Anti

Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Panjang Ikatan (Å)	Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Sudut Ikatan(°)
S1-C9 S2-C10	1,7456	<S1-C9-N5 <S2-C10-N6	110,6878
S1-C7 S2-C8	1,7093	<S1-C7-N3 <S2-C8-N4	112,6718
C7-N3 C8-N4	1,3068	<C7-S1-C9 <C8-S2-C10	89,0042
C7-H11 C8-H12	1,0760	<S1-C7-H11 <S2-C8-H12	114,3606
N3-N5 N4-N6	1,3651		

Keterangan Penomoran Atom-Atom Sesuai dengan Gambar 3 (c)

Untuk optimasi panjang dan sudut ikatan dimer 1,3,4 Tiadiazol Tersubstitusi - BH<sub>2</sub> posisi anti, masukan data yang digunakan merupakan hasil optimasi dari dimer tiadiazol posisi anti. Dalam penomoran atom-atom penyusun dimer 1,3,4 tiadiazol  $\epsilon$ -substitusi - BH<sub>2</sub> posisi anti, menggunakan jumlah dan

posisi *dummy* yang sama dengan dimer 1,3,4 tiadiazol, tetapi dengan penomoran yang berbeda, yaitu pada nomor 15- 16, 17 dan 18. Penambahan gugus - BH<sub>2</sub> pada dimer tiadiazol menyebabkan perubahan yang cukup berarti pada panjang dan sudut ikatan molekul tersebut.

Tabel 6 Panjang dan Sudut Ikatan Optimal Dimer 1,3,4 Tiadiazol Posisi Anti Tersubstitusi - BH<sub>2</sub>

Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Panjang Ikatan (Å)	Ikatan Antar Atom	Data Perhitungan Sudut Ikatan(°)
S1-C9 S2-C10	1,7239	<S1-C9-N5 <S2-C10-N6	110,5070
S1-C7 S2-C8	1,7394	<S1-C7-N3 <S2-C8-N4	109,4530
C7-N3 C8-N4	1,3221	<C7-S1-C9 <C8-S2-C10	90,2970
C7-B11 C8-B12	1,6480	<C7-B11-H13 <C8-B12-H16	119,5450
B11-H15 B12-H14	1,1812	<C7-B11-H15 <C8-B12-H14	120,0820
B11-H13 B12-H16	1,1808	<C8-N5-N3 <C10-N5-N3	114,3840
N3-N5 N4-N6	1,3431	<C7-N3-N5 <C8-N4-N6	115,3670

Keterangan Penomoran Atom-Atom Sesuai Dengan Gambar 1(d)



Dari Tabel 6 dapat dilihat panjang ikatan antara  $C_7 - N_3$ ,  $S_1 - C_7$ ,  $C_9 - N_5$  dan ikatan  $C_9 - C_{10}$  lebih panjang dibandingkan pada dimer 1,3,4 tiadiazol tanpa substituen, sedangkan panjang ikatan  $C_9 - S_1$  dan  $N_3 - N_5$  lebih pendek. Hal ini disebabkan adanya gugus  $-BH_2$  pada ujung-ujung dimer tiadiazol yang mempengaruhi delokalisasi elektron  $\pi$  dalam cincin 1,3,4 tiadiazol. Bila dilihat dari energi total dari molekul monomer tiadiazol tersubstitusi dengan dimer tersubstitusi,  $E_T$  molekul monomer tiadiazol tersubstitusi lebih kecil dibandingkan monomer tiadiazol tersubstitusi. Hal ini disebabkan oleh pengaruh substituen  $-BH_2$  terhadap delokalisasi elektron  $\pi$  pada monomer tiadiazol lebih besar dibandingkan dimer tiadiazol yang rantainya lebih panjang.

Pengoptimasian tahap akhir yaitu menentukan nilai celah energi yang dapat dilihat dari luaran hasil optimasi. Nilai ini dapat dijadikan petunjuk mengenai baik atau tidaknya substituen yang digunakan dalam upaya memperkecil nilai celah energi. Nilai celah energi dapat ditentukan dengan menggunakan rumus:

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

Pada penelitian yang telah dilakukan didapatkan nilai celah energi dari senyawa monomer 1,3,4 tiadiazol, monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  dimer 1-3,4 tiadiazol, dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7 Celah Energi Molekul 1,3,4 Tiadiazol

Jenis Molekul	E LUMO (eV)	E HOMO (eV)	E <sub>g</sub> (eV)
Monomer Tiadiazol	-7,74686	-12,10479	4,35793
Monomer tiadiazol Tersubstitusi $-BH_2$	-8,76558	-11,85880	3,09322
Dimer Tiadiazol	-8,74136	-12,05144	3,31008
Dimer tiadiazol Tersubstitusi $-BH_2$	-8,79779	-11,90903	3,11124

Dilihat pada Tabel 7, pengaruh adanya substituen  $-BH_2$  pada ujung molekul tiadiazol dapat memperkecil nilai celah energi. Nilai celah energi monomer, Dimer tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  lebih kecil dibandingkan dengan dimer 1,3,4 tiadiazol. Selain itu pengaruh penambahan cincin juga dapat menurunkan nilai celah energi. Bila dilihat monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  dimer 1,3,4 tiadiazol dan dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  termasuk dalam rentang  $E_g$  semi konduktor (1-3,5 eV), sedangkan monomer 1,3,4 tiadiazol dapat dikategorikan bersifat isolator dimana nilai  $E_g$  besar dari 3.5 eV (4,35793 eV).

### KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat ditarik beberapa kesimpulan (1) Adanya gugus  $-BH_2$  sebagai substituen pada molekul monomer 1,3,4 tiadiazol, dimer 1,3,4 tiadiazol memperkecil celah energi; (2) Semakin banyak

jumlah monomer 1,3,4 tiadiazol maka makin baik sifat konduksinya, ditandai dengan nilai  $E_g$  yang semakin kecil; (3) Nilai celah energi monomer dan monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  serta dimer dan dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  secara berturut-turut 4,35793 eV; 3,09322 eV; 3,31008 eV; 3,11124 eV dan (4) Monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  dimer 1,3,4 tiadiazol dan dimer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi  $-BH_2$  termasuk dalam range  $E_g$  semi konduktor (1-3,5 eV), sedangkan monomer 1,3,4 tiadiazol dapat dikategorikan bersifat isolator.

### DAFTAR KEPUSTAKAAN

- Aleman C and Julia L. 1996. Characterization of the Quinoid Structure for the 2,2'-Bithiophene and 2,2',5,2'-Terthiophene Dications. *J.Phys. Chem.* 100:14661-14664.

- Brocks G. 1996. Density Functional Study Of Polythiophene Derivates. *J.Phys. Chem.* 100: 17327-17333.
- Brocks G and Toll A. 1996. Small Band Gap Semiconducting Polymer Made from Dye Molecules : Polysquaraines. *J. Phys. Chem.* 100:1838-1846.
- Cairn DB et al. 2003. Synthesis and Characterization of Polypyrrole-Coated Poly (Alkiyl Methacrylate) latex Particle, *J. Chem Mater.* 15: 233-239.
- Calzaferri G and Brandle M. 1993. *Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE Program No.116)*. Indiana university. Bloomington Indiana.
- Emdeniz. 2001. Mempelajari Geometrik dan Sifat Elektronik Monomer 1,3,4 tiadiazol dan derivatnya. *Laporan Proyek Pengembangan Diri Proyek Heds.* Departemen Pendidikan Nasional.
- Delaere-David et al. 2000. Theoretical Study of the Structure-Property Relationship in Phosphole Monomer. *J. Org. Chem.* 55:2631-2636
- De Oliveira MA et al. 2000. Energi Gaps of  $\alpha$ ,  $\alpha'$  Substitued Oligothiophenes from Semiempirical, Ab initio. and Density Functional Methods. *J. Phs. Chem A.* 104:8256-8162.
- Nobutoki H and Hiroshi K. 1996. Molecular Orbital Study on Electron confinement Characteristic in Heteroaromatic Olegomer. *J. Phs Chem.* 100: 6451 - 6155.
- Espoti AS and Zerbetto F. 1997. A Density. Fungtional study of the Vibratioan of Three oligomers of Thiophene. *J. Phys. Chem. A* 101:7283-7291.
- Forni AM, Raimondi DL, Cooper and Gerrart J. 1997. Theoretical Investigation of Thiophene Oligomer: A Spin-Coupled Study. *J.Phys. Chem. A* 101: 1437-1443.
- Salzner UPG, Pickup dan Poirier RA. 1998. Accurate Method for Obtaining Band Gap in Conducting Polymer Using a DFT/Hybrid Approach. *Phys Chem. A.* 102: 2572-2578.
- Emdeniz. 2000. Mencari Parameter Atom-Atom dan Optimasi Geometri Isomer Dimer Tiadiazol dan Monomer Tieno Pirazin menurut metoda Calzaferri. *Laporan Penelitian Proyek DUE Like.*
- Emdeniz. 2001. Mempelajari Geometrik dan Sifat Elektronik Oligomer Tiofen. *Laporan Penelitian Dosen Muda (BBI).* No.Kontrak C05/LIT/BPPKSDIM/III/2001. Departemen Pendidikan Nasional.