

STUDI TEORITIS: STRUKTUR DAN SIFAT POLIFURAN TERSUBSTITUSI SEBAGAI SEMIKONDUKTOR DENGAN MENGGUNAKAN PROGRAM PM3

Lazulva

Program Studi Pendidikan Kimia, Universitas Islam Negeri SUSKA Riau
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas
Email: lazoelva_1154@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk mempelajari struktur dan sifat elektronik dari polimer furan dan turunannya (disubstitusi) dengan jumlah cincin furan $n = 20$ dengan menggunakan program PM3. Substituen yang digunakan dalam penelitian ini berupa atom atau molekul radikal pada posisi ujung. Substituen yang dipelajari adalah fenil (Ph), radikal heksahalobenzena (-Z), radikal pirol (Py) dan tiofen (T).. Masukan data awal furan adalah sudut ikatan awal untuk $C=C-C = 105^\circ$, $C=C-H = 120^\circ$, $H-C-C = 135^\circ$, $H-C-O = 123.872^\circ$, $O-C=C = 116^\circ$, torsion angle = 0° dan panjang ikatan $C=C$, $C-C = 1,4 \text{ \AA}$, $C-O = 1,408 \text{ \AA}$ dan $C-H = 1 \text{ \AA}$. Dalam penelitian ini digunakan komputasi secara RHF (*Restrical Hartree Fock*) dengan pengoptimasi Polak Ribiere. Optimasi dilakukan dengan ketentuan berikut: spin multiplicity = 1; charge = 0; convergence limit = 0,001; iteration limit = 50; dan gradien 0,01 kCal/mol.Å. Luaran data (dalam keadaan optimal) yang dibutuhkan adalah Binding Energy (BE adalah energi ikatan antar atom-atom dalam molekul), E_{HOMO} (tingkat energi *highest occupied molecular orbital* dan E_{LUMO} (tingkat energi *lowest occupied molecular orbital*). Sifat penghantar polimer ditentukan dari nilai ΔE atau (E_{gap}). Nilai E_{gap} suatu konduktor, semikonduktor dan isolator berturut-turut adalah $< 1,0 \text{ eV}$; $1,0 - 3,0 \text{ eV}$; dan $> 3 \text{ eV}$. Hasil pengoptimisasi struktur turunan polifuran memperlihatkan bahwa seluruh substituen yang digunakan dapat menurunkan nilai band gap (E_{gap}) polifuran. Nilai band gap (E_{gap}) ternyata dipengaruhi oleh jumlah cincin furan yang berikatan membentuk polimer. Penurunan nilai band gap yang signifikan terjadi pada jumlah monomer furan $n = 1$ s.d 10.

1. PENDAHULUAN

Sejak beberapa dekade terakhir, polimer-polimer yang mempunyai ikatan pi terkonjugasi telah dipelajari. Hal ini berkaitan dengan dugaan adanya sifat elektronik dan sifat optik pada senyawa tersebut [1]. Polimer terkonjugasi murni merupakan bahan semikonduktor yang dapat didoping sehingga dapat meningkatkan sifat hantarnya menyerupai sifat hantaran logam, dan tetap mempertahankan sifat mekanik dan prosessibilitas dari polimer. Penggunaan material ini menawarkan ruang lingkup yang cukup luas, diantaranya dalam perlengkapan – perlengkapan elektronik, baterai, dioda emisi cahaya, laser dan sel surya. Dengan demikian seorang peneliti dapat melakukan penelitian dimanapun dia inginkan. Disamping itu peneliti juga dapat mengumpulkan data sebanyak yang ia butuhkan serta mengekstrak informasi berharga dari data yang telah diolah [2].

Sehubungan dengan sifat elektroniknya, banyak ahli menyatakan bahwa polimer-polimer dengan ikatan π terkonjugasi dan mengikat atom-atom belerang dapat difungsikan sebagai bahan semikonduktor atau konduktor. Forni *et al.*, menemukan bahwa sifat-sifat dari oligomer Tiofen dapat dikorelasikan dengan sifat-sifat polimernya [3]. Nabutoki & Koezuka memprediksi bahwa oligomer-oligomer dengan struktur $X_nY_nX_n$ mungkin untuk dikembangkan sebagai semikonduktor baru, dimana x adalah Tiofen, y adalah pirol dan $n = 3$ [4]. Eka (1999) menyelidiki bahwa oligomer Tiofen mempunyai nilai energi transisi elektronik (E_{gap}) mendekati 3 eV. Sedangkan syarat untuk suatu bahan semi konduktor energi transisi elektroniknya mendekati 1 eV dan untuk sebuah konduktor energi transisi elektroniknya mendekati nol [5]. Diantara sekian banyak polimer dengan ikatan terkonjugasi, polifuran merupakan salah satu material yang sangat

menarik karena ia dapat digunakan sebagai sensor kelembaban. Hal ini disebabkan oleh sifatnya yang sangat sensitif terhadap kelembaban dan sifat tahanan listrik yang menurun dengan cepat serta dapat balik lagi apabila ada kontak dengan udara lembab / embun [6].

Tahun 2004, Angelca *et al.* menyelidiki nukleasi dan mekanisme pembentukan polifuran ditinjau dari pengaruh elektrolit dan jumlah monomer dalam asetonitril. Penelitian ini bertujuan untuk mencari hubungan antara nukleasi dan mekanisme pembentukan polifuran dengan parameter dalam proses polimerisasi yaitu tegangan yang diperlukan, konsentrasi monomer dan media elektrolit yang digunakan [7].

Dalam mengoptimasi geometri monomer dan oligomer-oligomer Furan dengan metoda mekanika kuantum *semiempiric* (guna melihat kaitan struktur dengan sifat elektroniknya) maka panjang dan sudut ikatan yang tepat antara atom-atom penyusunnya perlu ditentukan. Disini diperlukan data X-ray tentang panjang dan sudut ikatan senyawa sebagai pembanding. Akhirnya, dari struktur molekul yang optimal ditentukan sifat elektronik dari monomer dan oligomer-oligomer Furan serta turunannya dalam konformer anti dari geometri optimalnya. Dari sini didapatkan korelasi antara struktur dan sifat elektronik, seperti band gap dan sifat transisi elektroniknya, sehingga dari data tersebut bisa diketahui sifat polifuran ataupun turunannya.

2. METODOLOGI PENELITIAN

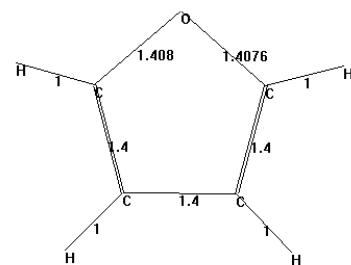
Prosedur kerja terdiri atas tahapan sebagai berikut:

a) Membuat masukan data.

Ada 2 jenis masukan data, yaitu koordinat atom-atom penyusun molekul dan parameter atom. Untuk membuat koordinat atom penyusun molekul, misalnya untuk furan maka langkah yang dilakukan adalah klik menu *build*, pilih *default element*, lalu klik, sehingga muncul kotak dialog *element table*. Dalam kotak dialog tersebut klik unsur C, lalu klik *close* sehingga muncul kembali jendela yang aktif. Kemudian lakukan hal

yang sama untuk mengambil unsur O, H dan unsur-unsur lainnya.

Pada jendela aktif, klik di sembarang tempat, kemudian hubungan masing-masing unsur C dan C, C dan O serta C dan H, sehingga didapatkan bentuk siklik seperti yang diinginkan (Dalam siklik furan tersebut dibiarkan salah satu ikatan C-O putus). Atur panjang ikatan dengan cara klik *select*, klik gambar yaitu pada garis, klik menu *edit*, pilih *set bond length*, sehingga muncul kotak dialog *set bond length*. Isikan panjang ikatan yang diinginkan lalu klik *OK*. Setelah semua sudut dan panjang ikatan sesuai dengan yang diperkirakan sebagai masukan awal, baru ikatan C-O yang terputus tadi dihubungkan. Dan akhirnya didapatkan keadaan awal yang sesuai dengan Gambar 1.



Gambar 1. Geometri awal Atom-atom dalam Furan, panjang dalam Å

Dalam penelitian ini, sudut ikatan awal untuk C=C-C = 105°, C=C-H = 120°, H-C-C = 135°, H-C-O = 123.872°, O-C=C = 116°, torsion angle = 0°.

b) Memanggil data parameter atom.

Untuk memanggil parameter atom-atom penyusun molekul tahapan yang dilakukan yaitu klik menu *set up*, pilih *semiempirical* dan klik, sehingga muncul kotak dialog *semiempirical method*. Klik *PM3*, lalu klik *options*, pilih metoda *RHF*, masukkan nilai *convergence limit* dan *iteration limit*. Klik *OK*.

c) Mengaktifkan program bekerja.

Untuk mengaktifkan program bekerja: Klik menu *file*, klik *Start log*, sehingga muncul kotak dialog, isikan nama *file log*, dan klik *OK*.

d) Menjalankan program.

Untuk menjalankan program, langkah-langkah di atas sudah harus dilakukan,

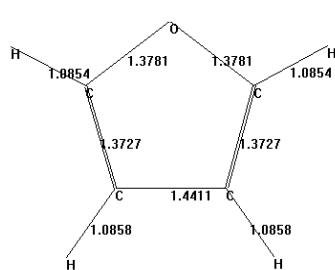
selanjutnya lakukan langkah-langkah berikut klik menu *compute*, klik *geometri optimization* sehingga muncul kotak dialog *semiempirical optimization*, tentukan *RMS gradient* dan *maximum cycles*, Klik OK. Program akan bekerja otomatis, dan jika berhenti bekerja, klik menu *file*, pilih *stop log*. Sehingga didapatkan struktur furan yang telah dioptimasi yang sesuai dengan Gambar 2.

e) Membaca luaran data dalam keadaan optimal.

Ada 2 jenis luaran data: 1. Buka *file log* dengan notepad. Untuk luaran data ini dapat diamati Energi, Momen dipol, Grup simetri, koordinat kartesian, *Atomic electron orbital population*, *net charge*. Buka *file hin* dengan menggunakan hyperChem. Untuk luaran data ini dapat diamati panjang ikatan, sudut ikatan antaratom dan sudut antar bidang HOMO dan LUMO.

f) Pembuatan polimer.

Ambil data furan yang telah dioptimasi dengan cara klik menu *file*, pilih *open* sehingga muncul kotak dialog *open file*. Kemudian ambil menu *file* kembali, pilih *merge* dan klik, sehingga muncul kotak dialog *merge file* dan klik data furan yang kedua. Klik menu *edit*, pilih *rotate* sehingga muncul kotak dialog *rotate*, ketik nilai *angle* 180 untuk konformasi anti. Klik OK. Untuk mengatur *torsion angle* antar furan supaya 180, klik menu *edit*, pilih *translate* sehingga muncul kotak dialog *translate*. Pilih *translate selection, other* dan ketik nilai x dan y. Klik OK. Kemudian dioptimasi sesuai dengan prosedur d.



Gambar 2. Geometri Akhir Atom-atom dalam Furan, panjang dalam Å menurut PM3

Adapun skema prosedur yang dipilih dalam penelitian ini:

- Set up: *semi-empirical method*

- a. Total charge : 0
- b. Spin multiplicity : 1
- c. Convergence limit: 0.001
- d. Iteration limit : 50
- e. Spin pairing : RHF
- f. State : Lowest
- Start log
Mechanics print level = 3 ; Quantum print level = 3
- Compute: Geometri optimization
 - a. Algorithm : Polak-Riebe
 - b. RMS gradient of = 0,01 kCal/(mol Å)
- Stop log

Selain data di atas, juga dibutuhkan nilai *Highest Occupied molecular Orbital* (HOMO) dan *Lowest Occupied Molecular Orbital* (LUMO) yang diperoleh dari hasil optimasi molekul polifuran dengan program PM3. Nilai HOMO dan LUMO digunakan untuk menentukan sifat elektronik molekul yang dihubungkan dengan nilai band gap (ΔE). Nilai band gap di cari dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\Delta E = (E_{\text{HOMO}}) - (E_{\text{LUMO}}) \quad (1)$$

dimana E_{HOMO} adalah energi orbital tertinggi yang berisi elektron, dan E_{LUMO} adalah energi orbital terendah yang tidak terisi elektron. Jika $\Delta E > 3$ eV, molekul bersifat isolator, $\Delta E = 1 - 3$ eV, molekul bersifat semikonduktor dan $\Delta E < 1$ eV, molekul bersifat konduktor. Untuk menentukan seberapa besar ketepatan metoda yang digunakan, maka nilai *overestimate* harus ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut

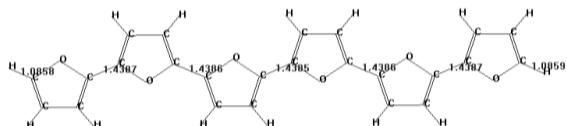
$$\text{Overestimate} = (\Delta E_{\text{PM3}}) - (\Delta E_{\text{Literatur}}) \quad (2)$$

dimana $(\Delta E)_{\text{PM3}}$ adalah band gap metoda PM3, $(\Delta E)_{\text{literatur}}$ adalah band gap literatur. Sistem yang dipelajari adalah polimer furan (Fu_n , dimana $Fu =$ furan dan $n =$ jumlah cincin furan 1 s/d 20). Monomer furan berikatan satu dengan yang lain melalui atom $C\alpha$ dengan konformasi anti (atom O diletakkan berlawanan yaitu pada posisi $\theta = 180^\circ$). Polimer turunan furan konformasi anti (furan yang atom H posisi $C\alpha$ nya di substitusi

dengan substituen fenil (Ph), radikal heksahalobenzena (-Z), radikal pirol (Py) dan tiofen (T).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Polimer Furan. Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap penggerjaan, yaitu mengamati perubahan struktur, panjang ikatan, dan sudut ikatan



Gambar 3. Geometri akhir polifuran dengan jumlah cincin furan n = 6

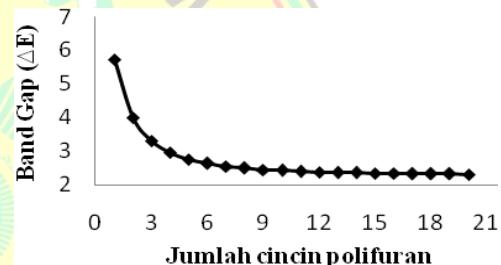
molekul polifuran murni dan turunannya (polifuran dengan substituen tertentu). Kemudian menganalisa data seperti sudut ikatan, panjang ikatan, perubahan nilai energi transisi elektronik (E_{gap}), dan energi ikatan (*Binding Energy*, BE) untuk mendapatkan sifat-sifat elektronik dari polifuran dan turunannya.

Hasil optimasi furan dengan menggunakan program PM3 (Gambar 3) memperlihatkan bahwa dalam kondisi optimal model ini termasuk kedalam grup simetri C_{2v} , C_{2h} dan CS. Menurut Oskuz, grup simetri yang dimiliki oleh oligomer berdasarkan nilai HOMO dan LUMO-nya, dapat dikategorikan ke dalam grup simetri C_{2h} atau C_{2v} tergantung pada jumlah monomernya genap atau ganjil [8].

Dari hasil yang didapatkan terlihat bahwa cincin furan dengan n ganjil mempunyai grup simetri C_{2v} dan cincin furan dengan n genap mempunyai grup simetri C_{2h} . Hal ini sesuai dengan hasil yang dikerjakan oleh Oskuz (2004) dengan jumlah cincin furan n = 6. Selain itu jarak ikatan antar monomer furan (Fu) yang telah di optimasi hampir konstan yaitu 1,439 Å [8]. Perbedaan BE substituen antara dua polimer yang berurutan dari polifuran murni berkisar dari -847,991 s.d -848,124 kcal/mol.

Hal ini menunjukkan bahwa dalam proses pembentukan ikatan antar monomer yang berurutan akan mengalami kenaikan energi yang bernilai sama. Pada molekul Fu dengan n = 1 –

10 dimana n ganjil mempunyai grup simetri C_{2v} dan n genap mempunyai grup simetri C_{2h} kecuali pada n = 6 dan n = 8 mempunyai grup simetri CS. Dapat dikatakan bahwa sistem oligomer Fu dengan konformasi anti memiliki geometri planar. Oksuz, juga mendapatkan hasil yang sama dengan mempelajari oligomer poliheterosiklik (furan, tiopen, pirol) dengan jumlah monomer n = 6 [8]. Sedangkan untuk n = 11 s.d 20 mempunyai grup simetri CS, hal ini menandakan bahwa molekul polifuran dengan n \geq 10 kurang planar.

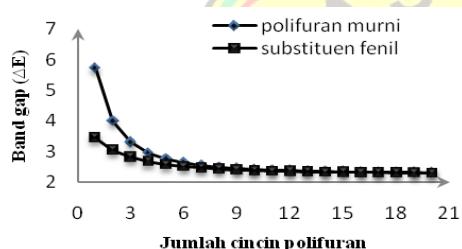


Gambar 4. Kurva korelasi nilai Egap terhadap jumlah cincin polifuran murni

Pada Gambar 4 terlihat bahwa ada hubungan antara jumlah monomer furan dengan nilai band gap (E_{gap}). Semakin banyak jumlah monomer furan maka nilai HOMO dan LUMO semakin turun yang mengakibatkan nilai band gap (E_{gap}) juga semakin turun. Penurunan nilai E_{gap} yang signifikan terjadi pada jumlah monomer n = 1 - 10 dengan nilai E_{gap} adalah 6.687 eV. Sedangkan pada n = 12 s/d 20 penurunan nilai E_{gap} sangat kecil dan bisa dikatakan relatif konstan. Hal ini disebabkan oleh efek atom oksigen pada cincin furan yang bersifat menarik elektron sehingga aliran elektron yang berkonjugasi terpengaruh, akibatnya aliran elektron menjadi agak lambat. Nilai E_{gap} 6,687 dijadikan sebagai limit E_{gap} dari molekul polifuran murni karena perubahan nilai E_{gap} untuk jumlah cincin furan n > 10 tidak terlalu signifikan.

Optimasi Sistem Ph-Fu_n-Ph atau Fu_n(Ph)₂. Sistem Fu_n(Ph)₂ dengan n ganjil dari cincin furan 1 s.d 10 memiliki grup simetri C_{2v} sedangkan n genap memiliki grup simetri C_1 dan CS. Pada cincin furan dengan n \geq 10 sistem Fu_n(Ph)₂ memiliki grup simetri CS. Hal ini menandakan

bahwa molekul kurang planar terutama sekali cincin furan $n \geq 10$. Selain itu juga dapat dilihat nilai BE substiuen sistem $Fu_n(Ph)_2$ hampir sama yaitu berkisar 1208,282 – 1208,445 kkal/mol. Nilai BE sistem lebih besar dari BE polifuran murni. Sehingga dalam pembentukan ikatan polimer dengan substiuen Ph membutuhkan energi yang besar. Gambar 5 memperlihatkan perubahan E_{gap} dari polifuran cincin 1 s.d 20 dengan dan tanpa substiuen fenil. Penambahan substiuen fenil dapat menurunkan nilai E_{gap} dari polifuran. Penurunan yang tajam terjadi pada $n = 1$ s.d 6 dan untuk $n \geq 6$ turun perlahan sampai pada limit tertentu. Limit E_{gap} untuk sistem $Fu_n(Ph)_2$ adalah 6,652 eV. Nilai E_{gap} ini lebih rendah dari E_{gap} polifuran murni, hal ini berarti bahwa penambahan substiuen fenil cukup efektif untuk menurunkan E_{gap} molekul polifuran.



Gambar 5. Kurva korelasi nilai E_{gap} terhadap cincin polifuran dengan substiuen fenil.

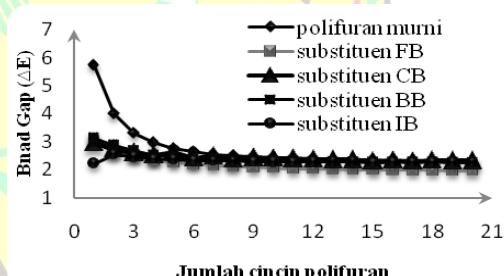
Optimasi Sistem Z- Fu_n -Z atau $F_n(Z)_2$ dan Fu_n -Z- Fu_n . Grup simetri dari polifuran dengan substiuen heksahalobenzene pada posisi ujung adalah C_{2v} , C_{2h} , CS , C_2 dan C_1 . Terlihat bahwa molekul polifuran yang tersubstitusi dengan heksahalobenzene pada posisi ujung mengalami perubahan yaitu cenderung melengkung karena sudut ikatan antara monomer furan dengan monomer berikutnya semakin besar (sudut O-C-C).

Pada substiuen heksaiodobenzene molekul tidak satu bidang lagi membentuk sudut (tegak terhadap bidang). Hal ini disebabkan oleh perbedaan tarikan elektron dan terdelokalisasi pada molekul heksahalobenzene serta massa molar molekul heksahalobenzene yang besar.

Perubahan nilai E_{gap} dari polifuran cincin 1 s.d 20 dengan substiuen heksahalobenzene posisi

ujung dapat dilihat pada Gambar 6. Penambahan substiuen heksahalobenzene secara umum dapat menurunkan nilai E_{gap} polifuran. Penurunan yang sangat signifikan terjadi pada substiuen heksafluorobenzene hingga mencapai nilai terendah yaitu 6,295 eV dengan simetri C_{2h} . Namun untuk nilai limit E_{gap} harus di ambil dengan jumlah cincin yang sama yaitu $n = 10$ adalah 6,331 eV dan merupakan nilai yang terendah dari substiuen halobenzene yang lainnya.

Sedangkan substiuen heksaiodobenzene terjadi kenaikan nilai E_{gap} dari $n = 1$ menuju $n = 2$ kemudian turun kembali hingga mencapai limit 6,552 eV. Hal ini disebabkan oleh perbedaan kestabilan substiuen. Karena ikatan yang terjadi antara C benzene dengan F lebih kuat dibandingkan dengan Cl, Br dan I yang disebabkan kelektronegatifannya yang besar. Akibatnya ikatan yang terjadi akan lebih sulit untuk diputuskan. Heksahalobenzene termasuk pendorong elektron namun gugus halogen yang berikatan dengan benzene mengakibatkan inti benzene terdeaktivasi sehingga inti benzene lebih stabil. Selain itu Nilai limit E_{gap} untuk heksaklorobenzene dan heksabromobenzene adalah 6.667 dan 6.579 eV, dimana nilainya lebih rendah dari nilai E_{gap} polifuran murni.

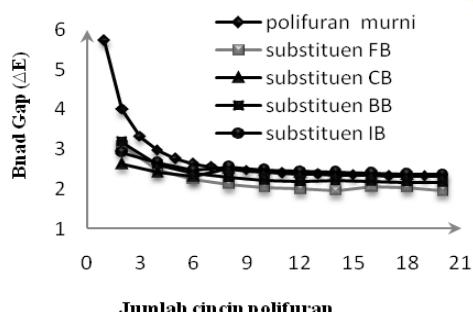


Gambar 6. Kurva korelasi nilai E_{gap} terhadap cincin polifuran murni dan polifuran dengan substiuen molekul heksahalobenzene posisi ujung

Polifuran substiuen heksahalobenzene posisi tengah mempunyai grup simetri C_{2h} , CS , C_1 , C_2 dan C_1 . Grup simetri C_{2h} umumnya terdapat pada setiap substiuen heksahalobenzene pada cincin polifuran $n = 2$ dan 4 kecuali untuk heksafluorobenzene juga terdapat pada $n = 8, 12$

dan 14. Hal ini berarti bahwa polifuran substituen heksahalobenzene tidak akan planar dengan bertambahnya cincin polifuran. Dari geometri yang terbentuk, molekul polifuran tidak sebidang dengan substituen heksahalobenzene (tegak lurus terhadap bidang). Penurunan nilai E_{gap} polifuran yang signifikan masih terjadi pada substituen heksafluorobenzene hingga mencapai limit 6,229 eV.

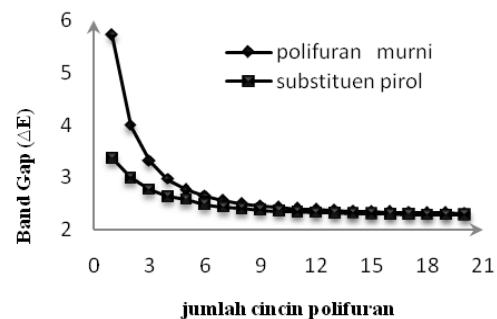
Untuk sistem heksaklorobenzene dan heksaiodobenzene penurunan nilai E_{gap} yang signifikan terjadi pada jumlah cincin furan 2 s.d 6 (Gambar 7). Sistem heksafluorobenzene dan heksabromobenzene secara keseluruhan memiliki nilai E_{gap} yang lebih rendah dibandingkan dengan polifuran murninya. Secara umum, heksahalobenzene dapat menurunkan nilai E_{gap} tapi menyebabkan terjadinya perubahan geometri molekul sehingga tidak planar lagi. Hal ini menyebabkan sistem tersebut kurang baik digunakan sebagai semikonduktor.



Gambar 7. Kurva korelasi nilai Egap terhadap cincin polifuran murni dan polifuran dengan substituen molekul heksahalobenzene posisi tengah

Optimasi Sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$. Data hasil optimasi polifuran dengan substituen pirol posisi ujung sistem $Fu_n(Py)_2$. dilihat bahwa ada keteraturan secara umum dalam grup simetri substituen pirol, dimana untuk n ganjil memiliki grup simetri C_{2v} dan n genap memiliki grup simetri C_{2h} . Hal ini menunjukkan bahwa sistem $Fu_n(Py)_2$ planar dibandingkan substituen yang lain. Hal yang sama juga terjadi pada substituen metil. Selain itu dapat dilihat nilai BE substituen hampir sama yaitu berkisar dari 925,555 –

922,655 kkal/mol. Dilihat dari energinya yang tinggi, reaksi pembentukan ikatan sulit terbentuk

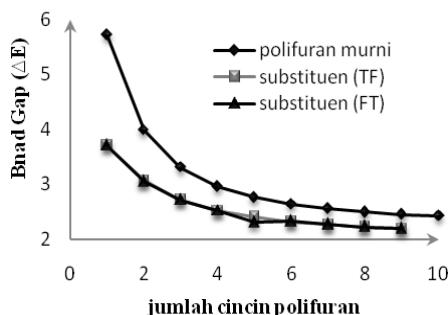


Gambar 8. Kurva korelasi nilai Egap terhadap cincin polifuran murni dan polifuran dengan substituen pirol

Gambar 8 memperlihatkan perubahan nilai E_{gap} polifuran cincin 1 s.d 20 dengan substituen pirol. Penambahan substituen pirol pada posisi ujung dapat menurunkan nilai E_{gap} dari polifuran murni. Penurunan yang signifikan terjadi pada cincin $n = 1$ s.d 6 dan cincin dengan $n \geq 6$ turun perlahan sampai pada limit tertentu. Limit Egap sistem $Fu_n(Py)_2$ adalah 6,623 eV. Nilai ini lebih rendah dibandingkan dengan nilai E_{gap} polifuran murni tetapi lebih tinggi dari nilai E_{gap} sistem $Fu_n(NH_2)_2$. Hal ini berarti sistem $Fu_n(Py)_2$ bisa digunakan sebagai bahan semikonduktor.

Optimasi Sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$. Hasil optimasi sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$. Grup simetri dari sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$ adalah CS dan C_{2v} . Kedua sistem ini mempunyai keteraturan grup simetri yaitu CS untuk sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$ dengan jumlah cincin $T = Fu$ dan grup simetri C_{2v} untuk $T > Fu$ atau $Fu > T$. Kedua sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$ bentuknya cenderung melengkung dengan semakin banyaknya cincin T dan F yang berikatan. Hal ini berarti sistem ini tidak lagi berbentuk planar. Atom O dan S yang bersifat elektronegatif berkemungkinan besar akan berikatan dengan H dari cincin sehingga membentuk ikatan hidrogen intramolekul (Wikipedia, *polimer* 2007). Ikatan yang terbentuk akan menyebabkan struktur dari polimer akan mengalami perubahan. Semakin banyak cincin furan atau tiopen, maka struktur molekul akan melengkung. Dengan terbentuknya ikatan hidrogen, maka kelarutannya akan

berkurang dalam pelarut organik dan struktur memiliki massa molekul relatif yang cukup besar. BE substituen dari sistem ini cenderung naik dengan penambahan jumlah cincin furan ataupun tiopen yaitu dari 409.659 s.d 1622.245 kcal/mol untuk T-Fu dan 409.659 s.d 2046.221 kcal/mol untuk sistem Fu-T.



Gambar 9. Kurva korelasi nilai Egap terhadap cincin polifuran murni dan kombinasi furan-tiopen

Pada Gambar 9 memperlihatkan perubahan nilai E_{gap} dari sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$. Komposisi dari furan dan tiopen dalam sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$ efektif untuk menurunkan nilai E_{gap} polifuran dengan nilai 6.458 dan 6.459 eV. Namun komposisi sistem $(T\text{-Fu})_n$ dan $(Fu\text{-T})_n$ yang cenderung melengkung (tidak planar) dengan pertambahan cincin furan / tiopen kurang bagus untuk bahan semikonduktor.

Pada sistem polifuran murni (Fu_n) yang diselidiki ternyata sistem dengan jumlah cincin furan $n = 1$ s/d 3 memiliki nilai $E_{\text{gap}} > 3$ dan $n = 4$ s/d 20 memiliki nilai $E_{\text{gap}} < 3$. Hal ini berarti furan, bifuran dan terfuran bersifat isolator sedangkan untuk $n = 4$ (quarterfuran) hingga $n = 20$ sistem bersifat semikonduktor. Namun, untuk jumlah cincin furan $n > 10$ sistem memiliki geometri yang kurang planar. Sehingga sistem akan lebih efektif digunakan sebagai semikonduktor organik adalah furan dengan jumlah cincin furan $n \leq 10$ (oligofuran). Karena semikonduktor organik yang diinginkan adalah yang memiliki geometri planar dan E_{gap} yang rendah [9].

Nilai band gap (E_{gap}) sistem turunan polifuran (1 atau 2 atom H furan pada C α di substitusi dengan substituen tertentu) juga

mengalami penurunan. Untuk semua sistem turunan polifuran dengan jumlah cincin $n = 1$ s/d 3 secara umum memiliki nilai $E_{\text{gap}} > 3$ dan $n = 4$ s/d 20 memiliki nilai $E_{\text{gap}} < 3$. Berdasarkan geometri turunan polifuran hasil penelitian didapatkan geometri molekul sebagai berikut:

1. Fenil dengan bentuk sistem $\text{Ph-Fu}_n\text{-Ph}$ (Ph = fenil) memiliki geometri planar untuk jumlah cincin furan $n = 1$ s/d 10.
2. Radikal heksahalobenzene yang kehilangan atom H nya
 - a. Radikal heksahalobenzene yang kehilangan satu atom halogennya dengan bentuk sistem $Z\text{-Fu}_n\text{-Z}$ { Z = heksahalobenzene, $Z = \text{FB}$ (heksafluorobenzene), $Z = \text{CB}$ (heksaklorobenzene), $Z = \text{BB}$ (heksabromobenzene) dan $Z = \text{IB}$ (heksaiodobenzene)} memiliki geometri kurang planar.
 - b. Radikal heksahalobenzene yang kehilangan dua atom halogennya dengan bentuk sistem $\text{Fu}_n\text{-Z-Fu}_n$ memiliki geometri kurang planar.
3. Radikal pirol yang kehilangan atom H nya dengan bentuk sistem $\text{Py-Fu}_n\text{-Py}$ (Py = pirol) memiliki geometri yang planar
4. Radikal tiofen / furan dengan sistem $(T)_n\text{Fu}$. (T = tiofen) dan $(Fu)_nT$ memiliki geometri yang kurang planar dan cenderung melengkung.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan studi mengenai penggunaan metoda PM3 untuk mempelajari struktur dan sifat polifuran, maka dapat disimpulkan bahwa hampir semua sistem yang dipelajari bersifat semikonduktor. Hasil pengoptimasian struktur turunan polifuran memperlihatkan bahwa seluruh substituen yang digunakan dapat menurunkan nilai band gap (E_{gap}) polifuran. Nilai band gap (E_{gap}) ternyata dipengaruhi oleh jumlah cincin furan yang berikatan membentuk polimer. Semakin banyak jumlah cincin furan maka keefektifan substituen dalam menurunkan band gap relatif kecil. Penurunan nilai band gap yang signifikan terjadi pada jumlah monomer furan $n = 1$ s.d 10. Optimasi dengan metoda PM3

memiliki nilai *overestimate* berkisar dari 3,612 – 4,269 eV

5. DAFTAR PUSTAKA

Espoti, A. S, and M. Brandle, (1997), A Density Functional Study of The Vibrations of Three Oligomer of Thiophene, *J. Phys. Chem., A*, 101:7283-7291.

Adant, C., and M. Dupuis (1997, An Ab Initio and Semiempirical Study of of The First and ThirdOrder Polarizabilities in Benzene and Thiophene Derivater: Electron Correlation Effect, *J. Phys. Chem.*, 101: 3025-3031.

Forni, Alessandra, Sironi, Maurizio and Raimondi, Mario, (1997), Theoretical Investigation of Thiophene Oligomers: A Spin-Coupled Study., *J. Phys. Chem., A*, 101: 4437-4443.

Nabutoki, and Koezuka, (1996), Molecular Orbital Study on Electron Confinement Characteristics in Heteroaromatic Oligomers, *J. Phys. Chem.*, 100: 6451-6455.

Hong, Sung Y., and Song, M., Jung, (1997), Quantum-Chemical Study of Geometrical and Electronic Structure of Thiphene-Based

Bicyclic Polymers, *J. Phys. Chem., B*, 1101: 10248-10253.

Blanca, E., I. Carrillo, M. J. Gonzalez-Tejera and I. Hernandez-Fuentez. 2000. *J. polym. Sci., part. A: Polymer Cehmistry*, 38: 291.

Oskuz, Nevin, (2004), *Quantum Chemical Study of Geometrical and Electronic Structures of Aromatic Five-Membered Heterocyclic Oligomers in The Ground and Lowest Singlet Excited States.*, Middle East Technical University

Angelca de Valle, M., R. D. Fernando and J. C. Bernede (2004), Nucleation and Growth mechanisms of Poly(furan). Effect of Electrlyte and Monomer Concentration in Aceetinitrile. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15: 272-276.

Reyes, R. V., L. D. Mercado, J. Anaya-Gil, A. G. Marrugo and E. Martinez, (2008), Theoretical study to Evaluate Polyfuran Electrical Conductivity and Methylamine, Methoxy Substituent Effects, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*.