

**MEMPELAJARI GEOMETRI DAN DAN BAND GAP
MONOMER DERIVAT 1,3,4- TIADIAZOL**
(Study Geometry and Band Gap Derivative of 1,3,4-Tiadiazol Monomers)

Emdeniz
Jurusan Kimia FMIPA UniversitasAndalas

RINGKASAN

Metoda Calzaferri yang dijalankan dengan Personal Komputer kompatibel dengan mikroprosesor AMD K5 PR133 telah digunakan untuk mempelajari geometri dan *band gap* (E_g) monomer 1,3,4-tiadiazol tersubstitusi dengan substituen donor dan aseptor elektron π ; -SH, -NH₂, -BH₂ dan -NO₂.

Dari penelitian semiempiris ini didapatkan bahwa terdapatnya substituen donor dan acceptor elektron π , -SH, -NH₂ (donor), BH₂ dan NO₂ (acceptor) pada 1,3,4-tiadiazol dapat menyebabkan perubahan geometri serta E_g molekul. Band gap (E_g) dari 1,3,4 tiadiazol yang mempunyai dua substituen sama ; -SH, -NH₂ (donor) BH₂ dan NO₂ (aseptor) adalah 4,931 eV; 4,240 eV; 3,084 dan 2,960 eV. Sedangkan yang mempunyai substituen -SH, -NH₂ ; -SH, - BH₂; -SH, -NO₂; -NH₂ , -BH₂ ; -NH₂ , -NO₂ , dan - BH₂ , -NO₂. secara bersamaan pada monomer 1,3,4-tiadiazol mempunyai *band gap* (E_g) : 4,274 eV ; 3,333 eV ; 3,072eV ; 2,580 eV ; 2,273 eV dan 2,947 eV. Monomer 1,3,4-tiadiazol berpotensi untuk digunakan sebagai oligomer semikonduktor organik.

ABSTRACT

Calzaferri method version, run on Personal Computer compatible with microprocessor AMD-K5.PR 133 had been used to optimize a derivative of 1.3.4-tiadiazol monomers with -SH, -NH₂, BH₂ and NO₂ substituents.

Result of these computations showed that 1.3.4-tiadiazol substituted with donor and acceptor π electron -SH, -NH₂ (donor), BH₂, NO₂ (acceptor) has different of geometry and band gap (E_g) monomers. It's derivatives with two the same substituen -SH, or -NH₂ has band gap (E_g) 4.931 dan 4.240 eV and with two substituen BH₂ or NO₂ has band gap (E_g) 3.084 and 2.960 eV . It's derivat with substituen do simultaneously : -SH, -NH₂ ; -SH, - BH₂ ; -SH , -NO₂ ; -NH₂ , -BH₂ ; -NH₂ , -NO₂ , and - BH₂ , -NO₂ has band gap (E_g) : 4.274 eV ; 3.333 eV ; 3.072eV ; 2.580 eV ; 2.273 eV and 2.947 eV.It's monomers are available for organic semiconducting oligomers.

PENDAHULUAN

Pada dekade terakhir ini, penelitian intensif secara teoritis dan eksperimental terhadap material semikonduktor tertuju pada polimer/kopolimer senyawa organik heterosiklik dan non heterosiklik polikonyugasi, antara lain ; politiofen dan derivatnya¹⁾, polisquaren dan p-sexiphenil²⁾, kooligomer tiofen-pirol-benzen³⁾. Semikonduktor polimer organik bersifat elastis, optik non linier dan transparan. Dari penelitian semiempiris terhadap polimer tiofen dengan metoda yang berbeda^{4,5,6)}, didapatkan bahwa polimer ini cukup potensial untuk digunakan sebagai material semikonduktor, karena dapat mempunyai *band gap* (E_g) 1-3,5 eV. *Band gap* (E_g) berkorelasi dengan puncak serapan transisi π - π^* , menyerap pada daerah panjang gelombang UV, contohnya: tiofen dan politiofen mempunyai serapan maksimum (λ_{max}) berturut-turut pada 235 nm (5,3 eV) dan 590 nm (2,1 eV), polycyclopenta (2,1-b;3,4-b') ditiofen-4-on(PCDT) mempunyai λ_{max} 740 nm (1,68 eV) dan 425 nm (2,92 eV). Sedangkan poly-4-dicyanometilen-4H cyclopenta (2,1-b;3,4-b')ditiofen (PCDM) mempunyai λ_{max} 950 nm (1,31 eV). Polycyclopenta (2,1-b;3,4-b')ditiofen netral λ_{max} optiknya dalam range 545-680 nm (1,8-2,3 eV)⁷⁾. Beberapa polimer heterosiklik polikonyugasi dalam bentuk padatan dan larutan mempunyai sifat efek chromik⁸⁾. Kwon *et al.*(2000), dengan menggunakan metoda AMI dan B3LYP/6-31G* mendapatkan E_g oligomer 4 cincin turunan tiofen, tieno(3,4-b)benzen dan tieno(3,4-b) pirazin 1,53 eV dan 1,49 eV. Kopolimer dari tiofen dengan senyawa non heterosiklik berkonyugasi ini dapat mempunyai E_g 1,6–2,0 eV⁹⁾. Disamping itu juga telah dilakukan penelitian terhadap anisol, tianisol, metoksi-tiobenzonitril dan metiltiobenzonitril¹⁰⁾, pirol¹¹⁾, campuran fenilen vinilen/fenilen etilen¹²⁾. Cairns *et al* (2003) juga telah meneliti coating polipirol pada poli(alkil metakrilat) lateks untuk mendapatkan komposit yang bersifat konduktor dan semikonduktor¹³⁾. Doping iodin-oligoselenofen dapat mempunyai hantaran 10^{-2} S.cm⁻¹. Oligoselenofen ini dapat digunakan sebagai lapisan film aktif pada permukaan Si/SiO₂ dan termasuk semikonduktor tipe p¹⁴⁾.

Dari beberapa polimer derivat tiofen yang telah diteliti, didapatkan E_g nya dalam daerah semikonduktor. Akan tetapi ternyata beberapa molekul ini kurang stabil, sehingga perlu diteliti polimer derivat tiofen yang diperkirakan stabil seperti oligomer/ kooligomer isomer tiadiazol dan derivatnya¹⁾. Terdapatnya substituen donor dan acceptor elektron π pada oligomer dapat memperbaiki efisiensi elektron π sepanjang sistem dicna dan akan mempengaruhi sifat elektronik oligomer¹⁵⁾. Substituen donor (-OMe) dan acceptor (-NO₂) pada oligomer tiofen dapat mempersempit *band gap* molekul¹⁶⁾. Oleh karena itu, perlu diteliti isomer derivat tiadiazol tersubstitusi donor dan acceptor elektron π ; -SH, -NH₂, -OCH₃, -N(CH₃)₂ (donor) dan -NO₂, -BH₂, -CN, dan -CCH (acceptor), baik dengan substituen sama atau berbeda.

Pada penelitian ini diteliti struktur geometri dan E_g monomer derivat 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi -SH, -NH (donor) dan -BH₂, -NO₂ (acceptor) baik yang mengandung gugus substituen sama atau berbeda. Geometri dan *band gap* (E_g) nya ditentukan secara semiempiris menggunakan metoda Calzaferri¹⁷⁾ yang berdasarkan teori *Extended Huckel Molecular Orbital* (EHMO), dan diolah dengan Personal

Komputer kompatibel. *Band gap* molekul dihitung dari perbedaan tingkat energi HOMO dengan LUMO yang dihasilkan sebagai luaran program komputasi. Tingkat energi HOMO dan LUMO dari sistem π akan berubah sesuai dengan perubahan jumlah monomer dan modifikasi posisi melekatnya substituen donor dan acceptor elektron π ¹⁶⁾. Nilai E_g ini digunakan sebagai patokan untuk memilih jenis substituen yang potensial digunakan pada monomer yang akan dijadikan oligomer/kooligomer, sehingga memungkinkan didapatkan material semikonduktor baru dengan struktur molekul sederhana, stabil, mempunyai sifat elektrik, mekanik dan optik spesifik.

METODA PENELITIAN

Penelitian semiempiris ini dilakukan dengan menggunakan program Calzaferri yang dijalankan dengan Personal Komputer Kompatibel dengan mikroprocessor AMD K5 PR 133. Proses optimasi molekul dilakukan secara manual; tunggal maupun ganda. Masukan yang diperlukan program adalah koordinat atom-atom pada molekul dan parameter penyusun molekul. Semua parameter itu tersedia dalam program. Pada penelitian ini semua parameter ini dimodifikasi, meliputi parameter orbital exponent setiap orbital atom (ξ), potensial ionisasi (IP) orbital atom dan parameter Calzaferri (k). Luaran program berupa tingkat energi masing-masing orbital molekul (OM) dalam molekul (E_i), termasuk tingkat energi LUMO dan HOMO; Energi total molekul (E_T), $E_T = \sum n_i E_i$; panjang dan kekuatan ikatan antar atom (sesuai dengan kebutuhan penelitian). Karena setiap atom (i) atau pasangan atom (ij) dipengaruhi oleh lingkungan dimana ia berada. Atom yang sama bila berada dilingkungan berbeda, akan mempunyai parameter atom berbeda. Modifikasi parameter dapat dilakukan dengan memvariasikan parameter penyusun molekul, yang diikuti dengan optimasi molekul (tunggal atau ganda), akhirnya membandingkan luaran data (panjang ikatan antar atom) dengan data X-ray. Untuk modifikasi parameter dan optimasi monomer 1,3,4-tiadiazol telah dilakukan pada penelitian sebelum ini¹⁸⁾. Proses optimasinya melibatkan 7 variabel untuk orbital exponent ξ (ξ_{2s} dan ξ_{2p} dari atom C, S dan N, dan ξ_{1s} dari atom H), 7 variabel atom IP (IP_{2s} dan IP_{2p} pada C, S dan N, dan IP_{1s} pada H) serta variabel pasangan atom ij ($1+k$) dalam molekul. Dalam penelitian ini seperti pada penelitian terdahulu, semua monomer dan substituenya dibuat planar. Posisi atom-atom penyusun molekul dinyatakan dalam koordinat internal.

Tahap pengerjaan adalah sebagai berikut:

Proses modifikasi parameter atom, optimasi geometri dan penentuan *band gap* (E_g) monomer derivat 1,3,4-tiadiazol adalah sebagai berikut :

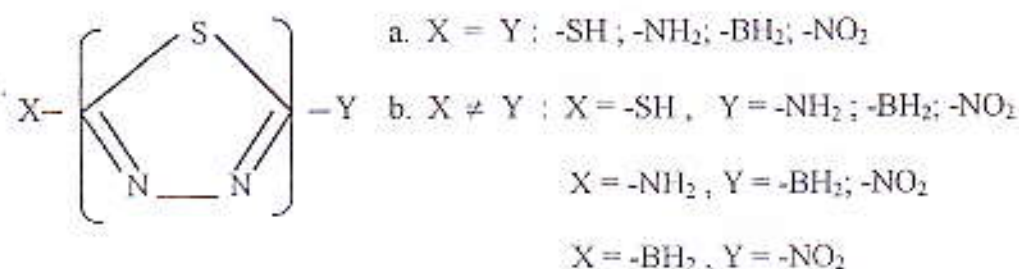
1. Disusun koordinat internal monomer 1,3,4 tiadiazol tersubstitusi 2 gugus donor atau acceptor elektron π tertentu pada ujungnya. Untuk cincin monomer 1,3,4-tiadiazol, koordinatnya atau panjang ikatan dan sudut ikatannya serta parameter atom-atom awalnya digunakan hasil yang telah didapatkan pada penelitian sebelumnya¹⁸⁾. Untuk molekul pertama yang diamati adalah monomer 1,3,4-tiadiazol tersubstitusi 2 gugus -SH pada ujungnya.

- Parameter setiap atom S dan H (substituen) dimodifikasi/ditata ulang. Untuk ini diperlukan 3 variabel untuk orbital exponent ξ (ξ_{2s} dan ξ_{2p} dari atom S dan ξ_{1s} dari atom H), 3 variabel atom IP (IP_{2s} dan IP_{2p} pada S dan IP_{1s} pada H) serta variabel pasangan atom ij ($1+k$) dalam molekul (antara atom S dengan C cincin 1,3,4-tiadiazol dan antara S dengan H).
- Dilakukan variasi variabel secara bertahap. Artinya bila variasi yang satu dianggap variabel, variasi yang lain dibuat tetap. Setiap variasi variabel diikuti oleh optimasi untuk mendapatkan molekul yang mempunyai kedudukan dengan E_T paling minimum. Optimasi ini juga dilakukan pada cincin tiadiazolnya (tidak hanya pada substituen). Ditentukan panjang ikatan C-S dan S-H serta sudut ikatan C-S dalam molekul yang mempunyai E_T minimum, Panjang ikatan ini dibandingkan dengan data X-ray atau komputasi lainnya (metoda berbeda). Bila terjadi penyimpangan, variasi variabel dilanjutkan, optimasi diteruskan, demikian seterusnya. Bila tidak terjadi penyimpangan ($\Delta l = \pm 0,003 \text{ \AA}$, $\Delta \alpha = \pm 0,05^\circ$) dibandingkan dengan data eksperimen atau komputasi lainnya), ditentukan nilai tingkat energi LUMO dan HOMO nya. Parameter yang digunakan untuk keadaan ini dinyatakan sebagai parameter yang cocok untuk S dan H. Berdasarkan nilai tingkat energi LUMO dan HOMO yang dihasilkan, hitung *band gap* (E_g) dari monomer yang diamati.

Hal yang sama (proses optimasi point 1,2 diatas) juga dilakukan untuk 1,3,4-tiadiazol yang mempunyai substituen $-\text{NH}$, $-\text{BH}_2$ dan $-\text{NO}_2$, baik dengan substituen sama ataupun berbeda. Untuk substituen berbeda, parameter atom tidak dimodifikasi ulang lagi (digunakan parameter sebelumnya), yang dilakukan hanya optimasi struktur geometrinya saja. Jumlah total molekul yang diamati adalah 10 molekul.

Bandingkan semua nilai *band gap* (E_g) monomer derivat 1,3,4-tiadiazol yang didapatkan. Analisis pengaruh gugus donor dan acceptor elektron π terhadap perubahan E_g monomer. Untuk analisis ini diikut sertakan hasil penelitian monomer 1,3,4-tiadiazol dan derivatnya mengandung substituen acceptor elektron π $-\text{CN}$ dan $-\text{CCH}$ sebelumnya¹⁸⁾. Dari perbandingan dan analisis data ini dapat ditarik kesimpulan monomer mana yang potensial digunakan sebagai bahan dasar oligomer / kooligomer semikonduktor organik.

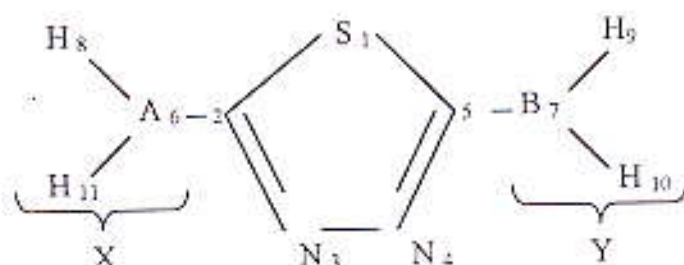
Molekul monomer yang diamati sesuai dengan yang terlihat pada Gambar 1,



Gambar 1. Monomer derivat 1,3,4-tiadiazol tersubstitusi $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{BH}_2$ dan $-\text{NO}_2$

HASIL DAN DISKUSI

Kerangka umum monomer yang diteliti yang akan digunakan pada tampilan hasil penelitian ini serta pembahasannya (meliputi lambang untuk monomer serta penomoran atomnya) terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Kerangka umum monomer derivat 1,3,4-tiadiazol dengan substituen -SH, -NH₂, -BH₂, atau -NO₂.

Selanjutnya Gambar 2, digunakan pada Tabel 1, 2, 2a dan 3, dengan ketentuan nama monomernya sebagai berikut:

Th : X = Y = H

Tsh : X = Y = -SH, Tnh : X = Y = -NH₂, Tbh : X = Y = -BH₂, Tno : X = Y = -NO₂

Tsn : X ≠ Y ; X = -SH, Y = -NH₂, Tsb : X ≠ Y ; X = -SH, Y = -BH₂

Tsno : X ≠ Y ; X = -SH, Y = -NO₂, Tnb : X ≠ Y ; X = -NH₂, Y = -BH₂

Ttno : X ≠ Y ; X = -NH₂, Y = -NO₂, Tbnno : X ≠ Y ; X = -BH₂, Y = -NO₂

Dari penelitian ini, didapatkan geometri optimal monomer derivat 1,3,4-tiadiazol sebagaimana tertera pada Tabel 1. Dari Tabel 1 ini terlihat bahwa masing-masing substituen, baik yang bersifat donor (-SH, dan -NH₂) atau acceptor elektron (-BH₂ dan -NO₂) yang terdapat pada monomer akan mempengaruhi struktur molekul monomer baik terhadap panjang ikatan maupun sudut ikatan. Sebagai acuannya digunakan struktur molekul monomer 1,3,4-tiadiazol (th). Perubahan panjang ikatan maupun sudut ikatan lebih banyak terjadi bila monomer tersebut mengandung substituen berbeda terutama bila substituenya terdiri dari satu substituen donor dan satu lagi acceptor elektron. Pertambahan panjang ikatan terlihat pada posisi tertentu. Untuk ikatan 1-2 pertambahan panjang (> 0,02 Å^o) terjadi pada tsh, tsnh, tsb dan tsno. Untuk 2-3 pertambahan panjang ini terjadi pada tsh, tno, tsb, tsno, ttno dan tbnno. Untuk ikatan 3-4 pertambahan ini terjadi pada tsh, tnh, tsnh dan tnb. Pemendekan ikatan (> 0,02 Å^o) juga terjadi pada posisi tertentu. Untuk ikatan 1-2 terjadi pada tnb dan ttno. Sedangkan untuk ikatan 2-3 tidak didapatkan pemendekan ikatan > 0,02 Å^o. Untuk ikatan 3-4 terjadi pada tbn, tno dan tbnno.

Tabel 1. Panjang ikatan (\AA) pada monomer derivat 1,3,4-tiadiazol

Para Meter	Molekul											
	Th	Tsh	Tnh	Tbh	Tno	Tsnh	Tsb	Tsno	tnb	Tnno	Tbno	
Panjang ikatan												
1-2	1.721	1.769	1.727	1.729	1.703	1.784	1.761	1.756	1.699	1.698	1.729	
2-3	1.302	1.311	1.306	1.331	1.328	1.318	1.322	1.331	1.315	1.324	1.337	
3-4	1.371	1.415	1.472	1.326	1.320	1.436	1.381	1.362	1.400	1.382	1.321	
4-5	1.302	1.311	1.306	1.331	1.328	1.308	1.301	1.302	1.299	1.298	1.325	
5-1	1.721	1.769	1.727	1.729	1.703	1.708	1.755	1.725	1.780	1.747	1.703	
2-6	1.076	1.777	1.355	1.643	1.468	1.755	1.769	1.773	1.364	1.365	1.641	
5-7	1.076	1.777	1.355	1.643	1.468	1.365	1.649	1.466	1.645	1.462	1.464	
6-8	-	1.264	0.994	1.180	1.226	1.258	1.258	1.259	0.994	0.993	1.181	
7-9	-	1.264	0.994	1.180	1.226	0.987	1.180	1.226	1.180	1.223	1.226	
6-10	-	-	0.991	1.179	1.217	-	-	-	0.991	0.991	1.179	
7-11	-	-	0.991	1.179	1.217	0.987	1.179	1.220	1.179	1.222	1.220	

Efek ini juga terlihat pada perubahan sudut ikatan pada posisi tertentu (Tabel 2 dan 2a). Perubahan ini sangat bervariasi, dan yang paling banyak mengalaminya adalah monomer dengan substituen berbeda.

Tabel 2. Sudut ikatan (derajat) pada monomer derivat 1,3,4-tiadiazol dengan substituen sama

Parameter	Monomer				
	Th	Tsh	Tnh	Tbh	Tno
Sudut ikatan					
2-1-5	88.54	89.90	87.53	91.17	88.67
1-2-3	112.39	110.57	115.68	108.97	112.14
2-3-4	113.34	114.47	110.56	115.45	113.52
3-4-5	113.34	114.47	110.56	115.45	113.52
4-5-1	112.39	110.57	115.68	108.97	112.14
1-2-6	129.77	129.45	128.46	131.06	130.33
1-5-7	129.77	129.45	128.46	131.06	130.33
2-6-8	-	103.50	121.50	119.95	123.25
5-7-9	-	103.50	121.50	119.95	123.25
5-7-10	-	-	122.70	120.60	127.30
2-6-11	-	-	122.70	120.60	127.30

Tabel 2a. Sudut ikatan (derajat) pada monomer derivat 1,3,4-tiadiazol dengan substituen berbeda.

Parameter	Monomer					
	Tsn	Tsb	Tsno	Tnb	Tnno	Tbno
Sudut ikatan						
2-1-5	88.82	90.22	88.91	88.82	87.70	89.92
1-2-3	113.73	109.55	109.84	114.41	114.40	109.32
2-3-4	114.46	114.64	114.90	111.24	111.65	115.13
3-4-5	110.26	115.44	113.37	115.51	113.42	113.55
4-5-1	115.59	110.16	112.97	110.04	112.42	111.73
1-2-6	129.34	131.84	132.14	129.80	130.12	131.21
1-5-7	128.90	129.98	130.27	129.66	129.78	131.87
2-6-8	103.52	103.60	104.05	121.45	121.35	120.60
5-7-9	121.30	119.90	123.65	119.55	124.40	123.40
5-7-10	122.30	120.70	126.6	120.60	126.20	126.65
2-6-11	-	-	-	122.70	122.65	120.01

Akibat dari perubahan panjang ikatan dan sudut ikatan ini adalah terjadinya perubahan terhadap efisiensi delokalisasi elektron π sepanjang ikatan diena pada molekul. Hal ini dengan sendirinya juga akan menyebabkan terjadinya perubahan nilai *band gap* (E_g) yang dimiliki molekul. (Tabel 3). Dari Tabel 3 ini terlihat bahwa terdapatnya substituen donor ataupun aseptor elektron π pada monomer 1,3,4-tiadiazol dapat memperlebar atau mempersempit E_g . Monomer 1,3,4-tiadiazol (th) mempunyai E_g 4,358 eV.

Tabel 3. Band Gap (eV) monomer derivat 1,3,4-tiadiazol

Monomer	Band gap (eV)
Th	4,358
Tsh	4,931
Tnh	4,240
Tbh	3,084
Tno	2,960
Tsn	4,274
Tsb	3,333
Tsno	3,072
Tnb	2,580
Tnno	2,273
Tbno	2,947
Tcc ^{*)}	3,644
Tcn ^{*)}	4,029
Tcccn ^{*)}	3,376

Keterangan: *) : Tcc : X = Y = -CCH, Tcn : X = Y = -CN
Tcccn : X \neq Y : X = -CCH, Y = -CN

Terdapatnya substituen SH (donor) pada monomer, terjadi pelebaran E_g dari 4,358 eV menjadi 4,931 eV, sedangkan untuk $-NH_2$ terjadi penyempitan yang relatif sangat kecil yakni menjadi 4,239 eV. Akan tetapi untuk monomer 1,3,4-tiadiazol yang mengandung substituen $-BH_2$ dan $-NO_2$ (acceptor elektron) terjadi penyempitan E_g yang relatif besar yakni menjadi 3,084 eV dan 2,960 eV. Hal ini juga sejalan dengan hasil penelitian sebelumnya¹⁸⁾, dimana monomer 1,3,4-tiadiazol yang mengandung substituen aseptor yang sama atau berbeda ($-CCH$ atau $-CN$) terjadi penyempitan band gap (E_g). Penyempitan yang relatif besar terjadi bila substituenya $-CCH$ dan $-CN$. Untuk monomer yang mengandung 2 substituen $-CN$, E_g nya 4,029 eV, dan yang mengandung 2 substituen $-CCH$ E_g nya adalah 3,644 eV. Sedangkan untuk monomer yang mengandung substituen berbeda ($-CN$ dan $-CCH$) didapatkan E_g nya 3,376 eV.

Untuk monomer yang mempunyai substituen berbeda, E_g nya sangat dipengaruhi oleh jenis substituenya, apakah donor-donor, donor-acceptor atau acceptor-acceptor. Bila kedua substituen yang berbeda ini berupa donor-donor ($-SH$ dan NH_2), ternyata relatif tidak mempengaruhi E_g monomer. Band gap nya relatif sama dengan monomer yakni 4,273 eV. Lain halnya bila substituen yang berbeda ini terdiri dari donor-acceptor dan acceptor-acceptor. Untuk substituen yang terdiri dari donor-acceptor ($-SH$ dan $-BH$) dan ($-SH$ dan NO_2) didapatkan E_g yang relatif sempit yakni 3,333 eV dan 3,072 eV. Penyempitan ini semakin relatif besar lagi untuk substituen donor-acceptor $-NH_2$ dan $-BH_2$ serta $-NH_2$ dan $-NO_2$, dimana masing-masingnya mempunyai band gap (E_g) 2,580 eV dan 2,273 eV. Untuk substituen berbeda acceptor-acceptor BH_2 dan NO_2 ternyata dapat mempersempit E_g monomer menjadi 2,947 eV. Dari hasil ini dapat dikatakan bahwa adanya substituen donor-acceptor ataupun acceptor-acceptor dapat mempersempit E_g yang relatif besar.

Bila diperhatikan E_g monomer 1,3,4-tiadiazol dan derivatnya ini, maka dapat dinyatakan monomer ini relatif baik untuk dijadikan oligomer semikonduktor. Hal ini dapat dibandingkan dengan penelitian terdahulu¹⁶⁾ terhadap oligomer 6 cincin tiofen dan tiofen tersubstitusi $-OMe$ dan $-NO_2$. Peneliti ini, dengan menggunakan metoda BLYP dan SVWN mendapatkan adanya substituen donor ($-OMe$) dan acceptor ($-NO_2$) pada oligomer tiofen dapat mempersempit band gap molekul. Apabila substituen $-OMe$ (o) dan $-NO_2$ (n) melekat pada ujung-ujung oligomernya, *band gap* derivatnya akan menyempit; 6t, 6too, 6ton dan 6tnn 2,66, 2,56, 1,65 dan 2,10 eV (untuk metoda BLYP), 2,68, 2,59, 1,63 dan 2,11 eV (untuk metoda SVWN). Disini terlihat jelas bahwa monomer 1,3,4-tiadiazol berpotensi sebagai bahan dasar oligomer organik semikonduktor karena mempunyai band gap dalam range 4,931 – 2,273 eV. Ini dapat dibandingkan dengan hasil penelitian Salzner¹⁹⁾ untuk monomer tiofen 6,73 eV, pirol 7,44 eV dan tiazol 6,76 eV. Polimer/oligomer yang mempunyai band gap (E_g) dalam range 1-3,5 eV, dikategorikan sebagai material semi konduktor. Dari Tabel 3 dan penelitian Oliveira¹⁶⁾ terlihat adanya substituen pada monomer dan oligomer dapat mereduksi nilai *band gap* relatif besar. Bila diperhatikan kedua hasil ini (monomer 1,3,4-tiadiazol dan derivatnya dan oligomer 6 cincin dari tiofen dan derivatnya) maka monomer ini, terutama yang mempunyai substituen donor-acceptor, aseptor – aseptor elektron, diperkirakan mempunyai potensi yang relatif besar untuk dijadikan oligomer semikonduktor organik.

KESIMPULAN

Dari penelitian semiempiris ini didapatkan bahwa substituen donor dan acceptor elektron π , -SH, -NH₂ (donor), BH₂ dan NO₂ (acceptor) pada 1,3,4- tiadiazol dapat menyebabkan perubahan geometri serta Eg molekul. *Band gap* (Eg) dari 1,3,4 tiadiazol yang mempunyai dua substituen sama; -SH; -NH₂; -BH₂ dan NO₂ adalah 4,931 eV; 4,240 eV; 3,084 dan 2,960 eV. Sedangkan yang mempunyai substituen -SH, -NH₂; -SH, -BH₂; -SH, -NO₂; -NH₂, -BH₂; -NH₂, -NO₂ dan -BH₂, -NO₂ secara bersamaan mempunyai *band gap* (Eg): 4,274 eV; 3,333 eV; 3,072eV; 2,580 eV; 2,273 eV dan 2,947 eV.

Monomer 1,3,4-tiadiazol dan derivatnya berpotensi sebagai bahan oligomer semikonduktor organik, Eg dalam range 4,931 – 2,273 eV. Potensi lebih besar dipunyai oleh derivat yang mempunyai substituen donor-acceptor, aseptor –aseptor elektron π .

Ucapan terima kasih

Pada kesempatan ini, kami mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian Universitas Andalas atas bantuan dana, demi terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Brocks, G. (1996). *J. Phys. Chem.* 100. 17327-17333.
2. Brocks, G. and A. Tol. (1996). *J. Phys. Chem.* 100. 1838-1846.
3. Nebutoki, H. and H. Koezuka. (1996). *J. Phys. Chem.* 100, 6451-6455.
4. Aleman, C. and L. Julia. (1996). *J. Phys. Chem.* 100, 14661-14664.
5. Forni, A., et al. (1997). *J. Phys. Chem. A* 101, 4437-4443.
6. Espoti, A. S., and F. Zerbetto. (1997). *J. Phys. Chem. A* 101, 7283-7291.
7. Hong, S. J., and J. M. Song. (1997). *J. Phys. Chem. B* 101, 10240-10253.
8. Di Cesare N., et al. (1999), *J. Phys. Chem. A.* 103, 3864-3975.
9. Kwon O., and M.L. McKee, (2000), *J. Phys. Chem. A.* 104, 7106-7112).
10. Colle, et al (2000). *J. Phys. Chem. A.* 104, 8227-8235.
11. Colle, R. and A. Curioni, (2000). *J. Phys. Chem. A.* 104, 8546-8550.
12. Schenning, A.P.H.J. et al (2002), *J. Chem. Mater.* 14, 1362-1368.
13. Cairns, D.B. et al (2003), *J. Chem. Mater.* 15, 233-239.
14. Kunugi Y. et al (2003), *J. Chem. Mater.* 15, 6-7.
15. Delacere D., et al. (2000), *J. Org. Chem.* 65, 2631-2636.
16. De Oliveira M.A., et al. (2000), *J. Phys. Chem. A.* 104. 8256-8262.
17. Calzaferri, G., and M. Brandle. (1993). QCPE Program No. QCMP 116, Indiana University, Bloomington, Indiana.
18. Emdeniz, (2001), Laporan Proyek Pengembangan Diri Proyek HEDS, Departemen Pendidikan Nasional
19. Salner, U., P. G. Pickup, and R. A. Poirier. (1998). *J. Phys. Chem. A* 102. 2572-2578.