

## PENGARUH SENYAWA KOMPLEKS KOORDINASI TRISBIPYRIDINA KROM(III), Cr(bpy)<sub>3</sub>, DALAM FOTOKIMIA DAN SPIN CROSSOVER MENGGUNAKAN METODE DFT DAN HF

Andre Safrie Maulana, Baariq Fauzaan Andang Paryawan, Sultan Nazmi Chairul Islam\*

Program Studi Kimia, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Pendidikan Indonesia.

Informasi Artikel	Abstrak
<p><i>Sejarah Artikel:</i> Diterima: 10-01-2023 Disetujui : 10-01-2024 Dipublikasikan: 20-01-2024</p> <p><i>Keywords:</i> Complex Compounds, Spin Crossover, Photochemistry, DFT, HF, Computation</p>	<p>Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sifat kimia dari senyawa kompleks koordinasi trisbipiridina krom (III) menggunakan metode DFT dan HF. Metode yang digunakan dalam perhitungan komputasi adalah metode Hartree Fock. Hartree Fock merupakan suatu metode hampiran untuk menentukan fungsi gelombang dan energi dari sistem benda-banyak kuantum dalam keadaan stasioner. Selain itu terdapat metode Density Functional Theory (DFT). Hasil pengamatan perubahan nilai momen magnet pada berbagai variasi suhu ditampilkan sebagai kurva transisi spin, yang menggambarkan pola transisi. Besarnya nilai momen magnetik dapat dikonversi sebagai fraksi keadaan spin tinggi (<math>\gamma_{HS}</math>).</p>

### Abstract

*This study aims to determine the chemical properties of the trisbipyridine chromium (III) coordination complex using the DFT and HF methods. The method used in computational calculations is the Hartree Fock method. Hartree Fock is an approximation method for determining the wave and energy functions of a quantum many-body system in a stationary state. In addition, there is the Density Functional Theory (DFT) method. The observed results of changes in the value of the magnetic moment at various temperatures are displayed as a spin transition curve, which describes the transition pattern. The value of the magnetic moment can be converted as the high spin state fraction ( $\gamma_{HS}$ ).*

© 2024 JPK UNRI. All rights reserved

\*Alamat korespondensi:  
e-mail: snazmi25@upi.edu  
No. Telf: -

## 1. PENDAHULUAN

Senyawa kompleks memiliki peranan penting dalam kehidupan sehari-hari dan efektivitasnya telah dikenal sejak dahulu karena dapat diaplikasikan pada berbagai bidang seperti bidang farmasi, kesehatan, industri, dan lingkungan. Perkembangan dunia industri banyak memberikan dampak terhadap kehidupan manusia, baik yang positif maupun negatif. Dampak negatif yang dihasilkan adalah peningkatan konsentrasi bahan-bahan pencemar yang mengganggu lingkungan. Bahan pencemar yang sering menjadi perhatian adalah ion-ion logam berat. Hal ini disebabkan ion-ion logam berat bersifat toksik meskipun pada konsentrasi yang rendah (dalam ppm) dan umumnya sebagai polutan utama bagi lingkungan.

Senyawa kompleks dapat digunakan dalam analisis kualitatif sebagai pengembangan prosedur analisis logam berat. Senyawa kompleks merupakan senyawa yang tersusun dari atom pusat dan ligan. Senyawa kompleks terbentuk akibat terjadinya ikatan kovalen koordinasi antara ion logam atom pusat dengan suatu ligan. Atom pusat bisa berupa logam transisi, alkali atau alkali tanah. Ion atau molekul netral yang memiliki atom - atom donor yang dikoordinasikan dengan atom pusat disebut dengan ligan. (Handayani et al., 2021). Beberapa logam transisi terbukti dapat menjadi agen antibakteri karena memiliki fungsi biologis dan ditemukan dalam sistem metabolisme manusia dan hewan, misalnya enzim dan kofaktor dimana logam transisi memiliki efek toksisitas yang rendah, dan ketersediaannya yang melimpah (Rizzotto, 2012)

Krom adalah salah satu unsur logam transisi golongan VIB yang berwarna putih, nomor atom 24 dengan massa atom 51,996 g/mol, mempunyai titik lebur 1765°C, dapat larut dalam asam klorida encer atau pekat, asam sulfat encer dan asam nitrat (Vogel, 1979). Krom memiliki bilangan oksidasi yang paling stabil dan penting yaitu +2 dan +3. Logam kromium merupakan salah satu logam berat yang merupakan polutan. Spesies ion Cr(III) merupakan suatu spesi yang ada dalam makanan yang digunakan untuk mengontrol metabolisme glukosa dan lipid dalam membran sel. Dalam senyawa kompleks, krom banyak terdapat sebagai Cr(III), membentuk kompleks dengan bilangan koordinasi 3,4,5 dan 6. Pada umumnya Kompleks Cr(III) memiliki bilangan koordinasi 6 dengan berbagai ligan dapat membentuk geometri datar, tetrahedral terdistorsi, trigonal bipiramid, dan octahedral. Selain itu kompleks Cr(III) juga bisa mempunyai geometri nonoktahedral, misalnya pentagonal bipiramid terdistorsi (Cotton and Wilkinson, 1988).

Saat ini telah berkembang ilmu untuk melakukan prediksi terhadap suatu senyawa yang dikenal dengan kimia komputasi. Kimia komputasi juga disebut kimia teori atau permodelan molekuler. Kimia komputasi merupakan salah satu cabang ilmu kimia yang menggunakan hasil kimia teori yang diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat-sifat molekul dan perubahannya maupun melakukan simulasi terhadap sistem-sistem besar atau makromolekul seperti protein atau sistem banyak molekul seperti gas, cairan, padatan, dan kristal), dan menerapkan program tersebut pada sistem kimia nyata. Dengan adanya kimia komputasi, kita dapat menghitung suatu senyawa yang bersifat kompleks dan meramalkan sifat dari senyawa tersebut.

Salah satu metode yang digunakan dalam perhitungan komputasi adalah metode Hartree Fock. Hartree Fock merupakan suatu metode hamparan untuk menentukan fungsi gelombang dan energi dari sistem benda-banyak kuantum dalam keadaan stasioner. Metode ini merupakan suatu prosedur pengulangan (self-consistent) untuk menghitung "kemungkinan terbaik" penyelesaian determinan tunggal terhadap persamaan Schrödinger tak gayut-waktu dari sistem berelektron banyak dalam potensial Coulomb inti tetap. Metode Hartree-Fock telah digunakan secara luas dalam penelitian, diantaranya digunakan solusi persamaan Schrödinger untuk atom, molekul, struktur nano dan padatan. (Charlotte, 1987)

Selain itu terdapat metode *Density Functional Theory* (DFT). DFT adalah cara cerdas untuk menyelesaikan persamaan Schrodinger untuk sistem banyak-partikel (Fiolhais et al., 2002). Dasar pemikiran dari metode ini adalah energi dari suatu molekul dapat ditentukan dari kerapatan elektron dari molekul tersebut (Young, 2001). Untuk sistem logam transisi, umumnya metode DFT mengarah pada struktur dan vibrasi energi yang lebih akurat dibandingkan dengan metode HF. Metode ini telah menjadi metode pilihan untuk senyawa logam transisi (Tromba dan Hambley, 2001). Ada beberapa kelebihan dan kekurangan DFT dibandingkan dengan pendekatan teori HF. Dalam teori Hartree Fock, fungsi gelombang multi elektron diekspresikan dengan determinan Slater yang dibangun dari satu set  $N$  fungsi gelombang elektron tunggal. Seperti pada teori Hartree Fock pada DFT juga menggunakan fungsi gelombang tunggal. Akan tetapi pada teori Hartree Fock menghitung seluruh  $N$  fungsi gelombang elektron sedangkan DFT hanya menghitung secara global energi elektron total dan distribusi kerapatan elektron. Pada dasarnya ide pokok dari DFT adalah menghitung secara global energi elektron total dan distribusi kerapatan elektron (Nugraha et al, 2021).

Dalam reaksi fotokimia, energi diberikan sebagai foton cahaya yang diserap oleh molekul reaktan, foton yang diserap memiliki panjang gelombang tertentu, yang bersifat karakteristik untuk tiap molekul. Karena itu fotokimia memberikan kemungkinan selektivitas yang lebih tinggi, yang berarti bahwa energi dari kuantum cahaya tepat sesuai untuk reaksi tertentu saja. Jadi tahap pengaktifan dalam reaksi fotokimia cukup berbeda dan lebih selektif dibandingkan dengan tahap pengaktifan pada reaksi termal. Keadaan elektronik molekul yang tereksitasi mempunyai energi dan distribusi elektron yang berbeda dari keadaan dasarnya, sehingga sifat kimianya juga akan berbeda.

Supaya reaksi fotokimia dapat terjadi, molekul reaktan harus mengabsorpsi satu foton cahaya yang memiliki energi yang lebih besar atau sama dengan perbedaan tingkat energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasinya. Energi dari satu foton cahaya dengan panjang gelombang tertentu diberikan oleh persamaan Planck :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

Dimana,  $E$  adalah energi,  $h$  adalah konstanta planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  ialah frekuensi radiasi (dalam satuan  $\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  adalah kecepatan cahaya dan  $\lambda$  = panjang gelombang (dalam satuan  $\text{cm}^{-1}$ ). Prinsip dasar fotokimia adalah konversi energi foton menjadi energi kimia atau listrik (foto elektrokimia). Konversi energi dapat dipercepat dengan penambahan suatu katalis yang dinamakan fotokatalis, karena untuk mengaktifkan katalis tersebut diperlukan adanya sinar atau energi foton yang dapat diserapnya. Katalis yang digunakan dalam reaksi fotokimia adalah katalis yang mempunyai sifat semikonduktor. Katalis semi konduktor yang pernah digunakan dalam reaksi fotokimia redoks adalah titanium dioksida, wolfram oksida, ferri oksida, seng oksida (Aisah, 1998).

Spin-crossover (SCO) adalah fenomena peralihan kondisi spin antara konfigurasi elektronik spin tinggi (HS) dan spin rendah (LS) di pusat logam transisi. Fenomena SCO diakui secara luas sebagai contoh bistabilitas molekuler. Senyawa SCO yang paling banyak dipelajari adalah kompleks logam transisi enam koordinat baris pertama dengan konfigurasi  $d^4$ – $d^7$ . Variasi entalpi relatif kecil antara keadaan LS dan HS dapat direalisasikan dengan kompetisi antara stabilisasi medan ligan (LFS) dan energi pasangan spin, yang diilustrasikan oleh diagram Tanabe–Sugano dalam buku teks kimia koordinasi umum. Karena variasi entropi dalam multiplisitas putaran dari LS ke HS selalu positif, peningkatan suhu dapat menginduksi transformasi energi bebas Gibbs dari tanda positif ke tanda negatif, di mana titik konversi SCO terjadi dari keadaan LS ke HS (Kazuyuki, 2018). Persamaan energi bebas Gibbs yang ditunjukkan pada persamaan 2.

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Fenomena transisi spin atau penyeberangan spin (spin transition/ spin crossover) adalah perpindahan elektron antara orbital  $e_g$  dan  $t_{2g}$  dalam kompleks oktahedral. Kemampuan suatu sistem untuk berada dalam dua tingkat elektronik berbeda disebut sifat bistabilitas yang berhubungan dengan fungsi respons, misalnya optis dan magnetis (Gütlich, et al., 2000). Fenomena spin transisi umumnya terjadi pada logam-logam transisi deret pertama dengan konfigurasi elektron  $3d^n$  ( $3 < n < 8$ ) khususnya molekul yang mengandung logam transisi terkoordinasi oktahedral. Sifat transisi spin ditemukan pada ion-ion logam berkonfigurasi  $d^6$ . Transisi spin umumnya diamati melalui perubahan nilai momen magnetik pada variasi suhu. Suhu pada kondisi jumlah fraksi keadaan spin tinggi sama dengan jumlah fraksi keadaan spin rendah disebut sebagai suhu transisi ( $T_{1/2}$ ). Dalam pengembangan material sensor, suhu transisi senyawa kompleks SCO yang diharapkan yaitu di sekitar suhu ruang. Hal ini memudahkan untuk mengamati perubahan keadaan spin tanpa adanya perlakuan khusus seperti pemanasan atau pendinginan yang ekstrem. Namun demikian, suhu transisi senyawa kompleks SCO sebagai material sensor dapat disesuaikan dengan tujuan penggunaan, seperti aplikasi sensor untuk suhu di atas atau di bawah suhu ruang (Fitriani, et al., 2021).

Hasil pengamatan perubahan nilai momen magnet pada berbagai variasi suhu ditampilkan sebagai kurva transisi spin, yang menggambarkan pola transisi. Besarnya nilai momen magnetik dapat dikonversi sebagai fraksi keadaan spin tinggi ( $\gamma_{HS}$ ). Karena itu pola perubahan keadaan spin rendah ke spin tinggi atau sebaliknya untuk senyawa SCO dapat digambarkan sebagai fraksi spin tinggi fungsi temperatur. Terdapat 5 jenis pola transisi (Fitriani, et al, 2021) yaitu;

- (a) perlahan, dimana perubahan keadaan spin terjadi pada rentang suhu yang panjang
- (b) serentak, dimana perubahan fraksi spin tinggi terjadi pada rentang suhu yang sangat pendek
- (c) serentak disertai histeresis,
- (d) bertahap, dimana perubahan terjadi dengan dua tahap dan
- (e) tidak tuntas atau tidak lengkap, dimana perubahan ke keadaan spin rendah terjadi sangat lambat.

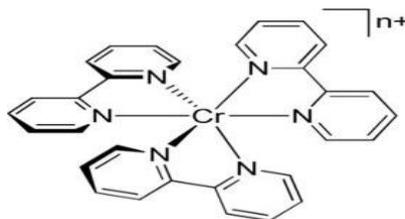
Beberapa penelitian terdahulu yang berkaitan dengan penelitian ini. Pongajow et al (2017) telah melaporkan penentuan geometri dan karakteristik ikatan senyawa kompleks  $\text{Ni(II)-dibutilditiokarbmat}$  dengan metode *density functional theory*. Aravena et al (2014) telah mengkarakteristik modulasi suhu transisi spin-crossover dalam kerangka logam-organik besi berpori dengan menggunakan DFT eksperimental dan berkala. Daku dan Casida, (2022) telah mengeksplorasi pemodelan sifat fisik ramah lingkungan sakelar magnetik dengan menggunakan metode *desinty functional theory* (DFT) dan *time dependent- density functional theory* (TD-DFT).

Dalam penelitian ini, peneliti akan melakukan suatu kajian tentang senyawa kompleks Cr (III) dalam penentuan fotokimia dan spin crossover yang dimiliki dari kompleks ini. Diharapkan dengan adanya informasi mengenai penelitian ini, dapat membantu para ilmuwan dalam penggunaan senyawa ini baik di laboratorium maupun dunia industri.

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Struktur Molekul

Struktur molekul  $\text{Cr(bipy)}_3$  diperoleh dari literatur untuk analisis dengan metode Hartree-Fock dan *Density Funtional Theory* (DFT). Struktur 3D molekul  $\text{Cr(bipy)}_3$  dibuat dan dioptimalkan menggunakan aplikasi Avogadro.



**Gambar 1.** Struktur  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$

## 2.2 Software

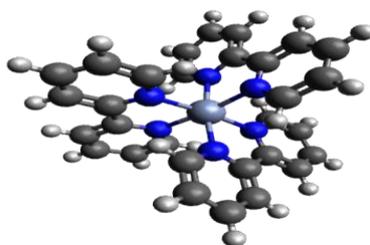
Perhitungan itu digunakan untuk menganalisis suatu senyawa kompleks koordinasi  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$  dengan menggunakan aplikasi Avogadro dan Orca, sehingga dari perhitungan tersebut diperoleh data seperti Orbital Molekul dan  $\Delta G$ . Pada penelitian ini digunakan 2 metode yaitu metode *Unrestricted* Hartree-Fock dengan fungsi OPT dan FREQ lalu basis set LNL2DZ. *Unrestricted* merupakan suatu perhitungan yang biasa digunakan untuk menghitung senyawa dengan atom transisi. OPT merupakan fungsi optimasi geometri molekulnya. FREQ merupakan fungsi yang dapat menampilkan data parameter termodinamika seperti  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , dan  $\Delta G$ , sedangkan pada metode Density Functional Theory (DFT) menggunakan perhitungan *Unrestricted* Kohn-Sham dengan fungsi B3LYP, OPT, dan FREQ dengan basis set TightSCF. Setelah dilakukan perhitungan, kemudian dibandingkan dari dua metode tersebut manakah yang lebih efektif.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, dilakukan kajian analisis terhadap senyawa kompleks trisbipiridina krom(III),  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , mengenai aktivitas fotokimia dan *spin cross over*-nya. Hal pertama yang dilakukan adalah membuat pemodelan terhadap senyawa ini. Pemodelan ini dilakukan menggunakan *software* Avogadro v1.2.0. Setelah didapatkan pemodelan molekul  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$ , model ini dioptimasi yang dilakukan menggunakan metode *density functional theory* (DFT) dan akan dibandingkan dengan metode Hartree-Fock (HF).

### 3.1 Hasil Metode *Density Functional Theory* (DFT)

Menurut Saputra & Sanjaya (2014), optimasi penggunaan teori kerapatan fungsional (DFT) dilakukan agar didapatkan struktur yang memiliki kestabilan paling tinggi, yang mana memiliki energi paling rendah. Dari berbagai metode DFT yang ada, metode yang dipilih dalam penelitian ini yaitu digunakannya metode fungsional *hybrid* (B3LYP). Metode DFT B3LYP merupakan metode *hybrid* yang dikemukakan oleh Becke, yang menggunakan fungsi dari pertukaran Becke dan dikombinasikan dengan korelasi elektron (LYP) (Jensen, 2007).



**Gambar 2.** Hasil pemodelan teroptimasi metode DFT untuk senyawa  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$  menggunakan *software* Avogadro v1.2.0.

Berdasarkan Gambar 2, diperlihatkan gambaran struktur hasil optimasi yang dilakukan untuk senyawa kompleks Cr(bpy)<sub>3</sub> menggunakan metode DFT. Berdasarkan hasil optimasi model struktur senyawa kompleks Cr(bpy)<sub>3</sub> yang dilakukan menggunakan metode DFT dengan basis set B3LYP, diperoleh juga data panjang dan sudut ikatan dari struktur molekul tersebut. Hasilnya terdapat pada Tabel 1 sebagai berikut.

**Tabel 1.** Panjang ikatan dan sudut ikatan hasil metode DFT untuk trisbipiridina krom(III).

Ikatan	Hasil Basis B3LYP
<i>Panjang Ikatan (Å)</i>	
C8–C	1.39749
C6–H5	1.09339
C7–N3	1.3484
Cr–N6	2.08039
<i>Sudut Ikatan (°)</i>	
C1-C2-C5	118.6126
C1-C2-H17	119.8898
C12-C30-N5	115,3522
C1-N2-C3	119.4260
Cr-N1-C24	115.1686
N1-C20-C21	122,4720
N1-C20-H21	116,9740
N1-Cr-N3	173.2332

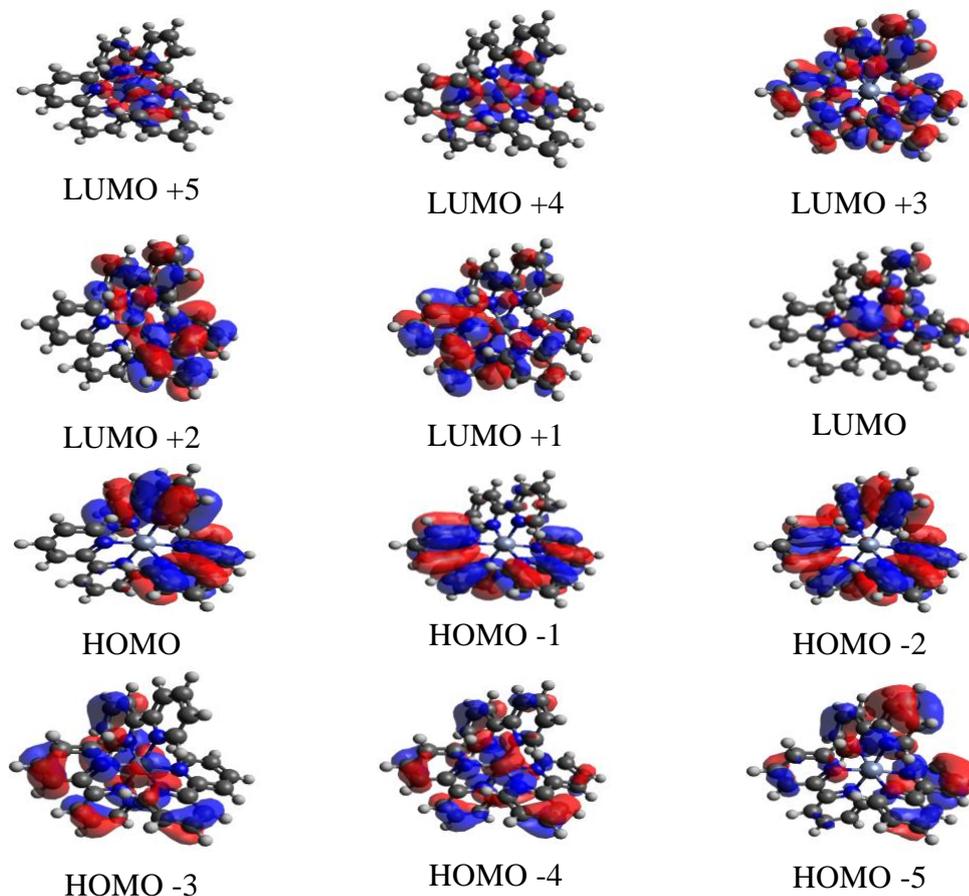
Hasil dari optimasi yang dilakukan akan didapatkan berupa struktur geometri optimal, Energi HOMO dan LUMO, dan energi totalnya. Energi HOMO dan LUMO yang telah didapatkan, nantinya dapat digunakan untuk melakukan perhitungan terhadap nilai energi gap-nya ( $\Delta E$ ). Energi gap ( $\Delta E$ ) atau celah energi (*band gap*) adalah perbedaan energi antara energi HOMO dan LUMO, sehingga energi gap dapat dicari dengan cara menghitung selisih antara  $E_{\text{HOMO}}$  dan  $E_{\text{LUMO}}$  (Saputra & Sanjaya, 2014). Dengan adanya perbedaan energi antara HOMO-LUMO, besar kecilnya nilai ini dapat menggambarkan kemudahan dari sistem molekul mengalami eksitasi/promosi ke keadaan elektronik yang lebih tinggi (Kurniawan *et al*, 2013). Rumus persamaan energinya ditunjukkan pada persamaan 3.

$$\Delta E = \text{Energi LUMO} - \text{Energi HOMO} \quad (3)$$

Selain dari nilai energi gap, data energi HOMO dan LUMO dapat pula digunakan untuk mencari nilai energi ionisasi, afinitas elektron, dan elektronegativitas. Nilai energi ionisasi ( $I$ ) adalah nilai negatif dari energi orbital HOMO ( $I = -\text{Energi HOMO}$ ), sedangkan nilai afinitas elektron ( $A$ ) adalah nilai negatif dari energi orbital LUMO ( $A = -\text{Energi LUMO}$ ) (Endrogan et al 2017). Elektronegativitas ( $X$ ) adalah kecenderungan dari atom untuk mengalirkan elektron menuju molekul yang memiliki keelektronegativitas yang lebih tinggi. Nilai elektronegativitas setara dengan jumlah energi HOMO dan LUMO yang yang dibagi oleh -2 (Sodani *et al*, 2018).

$$\chi = -\frac{1}{2}(\text{Energi HOMO} + \text{Energi LUMO}) \quad (4)$$

Pada Gambar 3 berikut, diperlihatkan gambaran dari distribusi kerapatan orbital molekul trisbipiridina krom(III),  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$ , pada keadaan HOMO dan LUMO, yang dihasilkan dari metode DFT.



**Gambar 3.** Gambaran distribusi kerapatan orbital hasil metode DFT untuk molekul trisbipiridina krom(III).

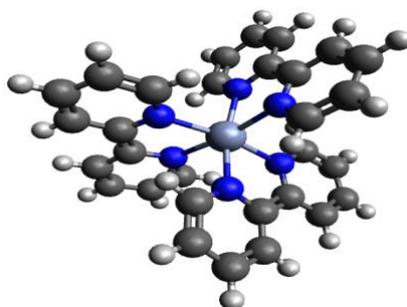
Dengan adanya nilai energi HOMO dan LUMO dari metode DFT yang dilakukan, maka parameter kimia kuantum lainnya dapat dicari nilai menggunakan persamaan yang sudah diberikan sebelumnya, yang disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Nilai energi HOMO dan LUMO dan parameter kimia kuantum hasil metode DFT untuk senyawa trisbipiridina krom(III).

No.	Parameter	Hasil Metode DFT
1	Energi HOMO (eV)	-15.519
2	Energi LUMO (eV)	-12.044
3	Energi Gap, $\Delta H$ (eV)	3.475
4	Energi ionisasi, $I$ (eV)	15.519
5	Afinitas elektron, $A$ (eV)	12.044
6	Elektronegativitas, $X$ (eV)	13.7815

### 3.2 Hasil Metode Hartree-Fock (HF)

Metode HF adalah metode komputasi yang memiliki pendekatan dalam penentuan energi kinetika dan juga fungsi gelombang dalam keadaan stasioner. Dengan menggunakan metode ini modelkan suatu sistem molekul dapat dilakukan dengan akurat dengan tingkat korelasi hasilnya dengan hasil eksperimen laboratorium yang signifikan (Gunawan & Setiadji, 2018). Menurut Tjia & Sutjahja (2012), penggunaan metode Hartree Fock (HF) dilakukan karena memiliki proses komputasi yang lebih sederhana, daripada *density functional theory* (DFT).



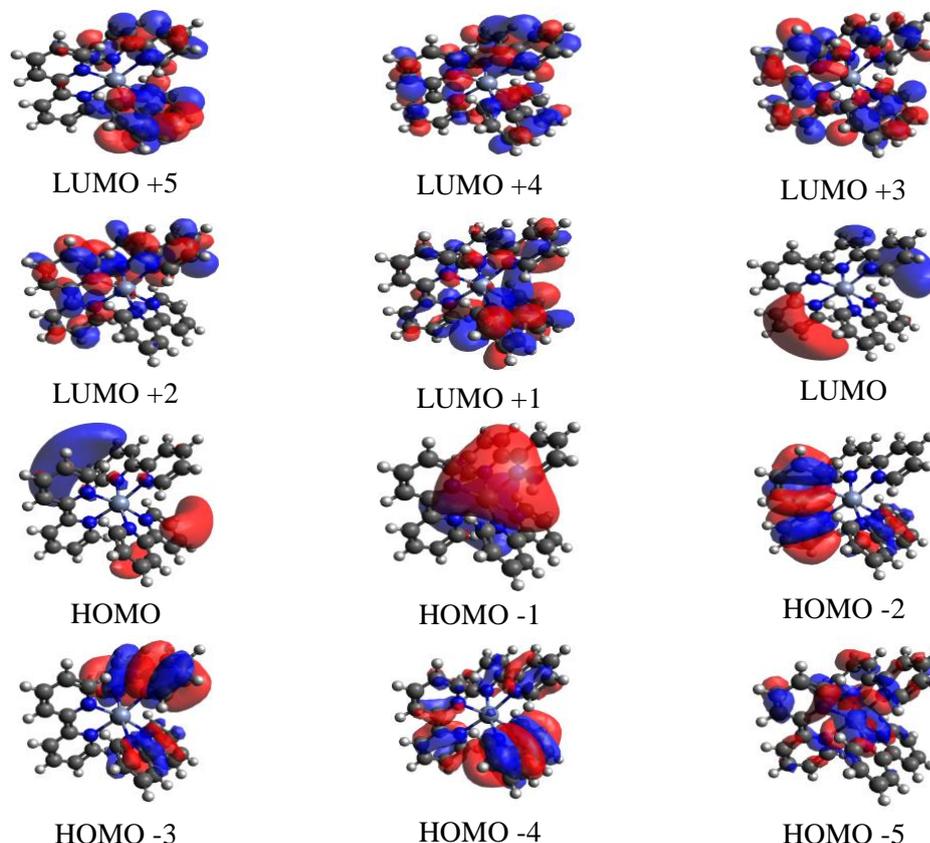
**Gambar 4.** Hasil pemodelan teroptimasi metode HF untuk senyawa  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$  menggunakan software Avogadro v1.2.0.

Berdasarkan hasil optimasi model struktur senyawa kompleks  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$  yang dilakukan menggunakan metode HF dengan basis set LNL2DZ, diperoleh gambaran struktur senyawa yang teroptimasi, yang ditunjukkan oleh Gambar 4. Bentuk geometri yang dihasilkan ini sama seperti hasil optimasi menggunakan metode DFT. Data panjang dan sudut ikatan dari struktur molekul tersebut. Hasilnya terdapat pada Tabel 3 di bawah. Dapat dilihat bahwa, nilai yang dihasilkan dari metode DFT dan HF tidak terlalu berbeda signifikan selisihnya, untuk nilai panjang gelombang dan sudut ikatan yang dihasilkan. Dengan hasil tersebut, maka dapat dikatakan bahwa metode DFT dengan basis B3LYP dan metode HF dengan basis LNL2DZ untuk dapat digunakan sebagai metode optimasi geometri untuk senyawa senyawa kompleks  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$ .

**Tabel 3.** Perbandingan panjang ikatan dan sudut ikatan hasil metode HF dan DFT untuk trisbipiridina krom(III).

Ikatan	Metode HF	Metode DFT
<i>Panjang Ikatan (Å)</i>		
C8 - C9	1.42075	1.39749
C16 - H5	1.06917	1.09339
C7 - N3	1,34016	1.3484
Cr - N6	2,22143	2.08039
<i>Sudut Ikatan (°)</i>		
C1 - C2 - C5	117.6885	118.6126
C1 - C2 - H17	120.2111	119.8898
C12 - C30 - N5	117.5463	115,3522
C1 - N2 - C3	120.3519	119.4260
Cr - N1 - C24	114.4028	115.1686
N1 - C20 - C21	123.6309	122,4720
N1 - C20 - H21	116.1126	116,9740
N1 - Cr - N3	171.6238	173.2332

Gambaran distribusi kerapatan orbital hasil metode HF untuk molekul trisbipiridina krom(III) diilustrasikan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Gambaran distribusi kerapatan orbital hasil metode HF untuk molekul trisbipiridina krom(III).

Pada Tabel 4, diperlihatkan hasil dari berbagai perhitungan yang dilakukan untuk mendapatkan parameter kimia kuantum dari senyawa kompleks  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$  melalui metode Hartree Fock. Dengan data energi HOMO dan LUMO, maka parameter seperti energi gap, energi ionisasi, afinitas elektron, dan elektronegativitas dapat diketahui sama halnya dengan metode DFT. Dengan melihat data dari Tabel 4 di bawah, maka dapat dilihat terdapat perbedaan nilai untuk parameter kimia kuantum yang dihasilkan dari kedua metode. Energi gap ( $\Delta E$ ) adalah jarak atau perbedaan antara energi HOMO dan LUMO. Pada energi HOMO, orbital molekul akan memiliki energi yang paling tinggi dan terisi oleh elektron, sedangkan pada energi LUMO adalah orbital molekul dengan energi terendah dan tidak terisi oleh elektron. Jika nilai energi gap semakin besar, artinya jarak antara HOMO dan LUMO semakin jauh. Jika hal itu terjadi, maka akan semakin sulit memungkinkan terjadinya eksitasi elektron. Apabila eksitasi elektron menjadi terhambat, maka akan mempengaruhi sifat dari molekul dari kereaktifannya. Semakin besar energi gap, maka molekul akan stabil (Salamat *et al*, 2022).

**Tabel 4.** Perbandingan nilai energi HOMO dan LUMO dan parameter kimia kuantum hasil metode HF dan DFT untuk senyawa trisbipiridina krom(III).

Parameter	Hasil Metode DFT	Hasil Metode HF
Energi HOMO (eV)	-15.519	7.095
Energi LUMO (eV)	-12.044	9.614
Energi Gap, $\Delta E$ (eV)	3.475	2.519
Energi ionisasi, $I$ (eV)	15.519	-7.095
Afinitas elektron, $A$ (eV)	12.044	-9.614
Elektronegativitas, $X$ (eV)	13.7815	8.3545

Dengan melihat nilai Energi gap ( $\Delta E$ ) yang dihasilkan kedua metode, walaupun hanya selisih 0.956 eV, struktur molekul yang dihasilkan metode DFT memiliki kestabilan yang lebih tinggi daripada HF. Selain kestabilan, dengan nilai energi gap yang rendah, yang mana membuat eksitasi elektron menjadi lebih memungkinkan, hal tersebut akan mempengaruhi sifat molekul terhadap kepekaan cahaya (fotosensitivitas) yang menjadi lebih kuat (Saputra & Sanjaya, 2014). Hasil nilai potensial ionisasi atau energi ionisasi ( $I$ ) dari kedua metode ini memiliki perbedaan yang cukup signifikan. Dengan selisih sebesar 22.614 eV, maka menunjukkan struktur hasil HF memiliki kereaktifan yang lebih besar daripada hasil metode DFT. Jika nilai suatu energi ionisasi semakin kecil, maka kemudahan senyawa tersebut dalam melepaskan elektron dan bereaksi akan semakin besar kemungkinannya (Ramadhani *et al.*, 2020). Nilai elektronegativitas ( $X$ ) dari kedua metode pun memiliki perbedaan, walaupun tidak terlalu berbeda signifikan seperti parameter energi ionisasi. Untuk parameter elektronegativitas, selisih yang didapatkan sebesar 5.427 eV. Maka dapat dikatakan, struktur hasil metode DFT memiliki sifat elektronegativitas yang lebih tinggi, yang dapat mengakibatkan lebih mudahnya elektron untuk tertarik ke arah molekul ini. Karena hal tersebut juga, adsorpsi dengan permukaan logam akan menjadi lebih mudah (Udowo, 2018).

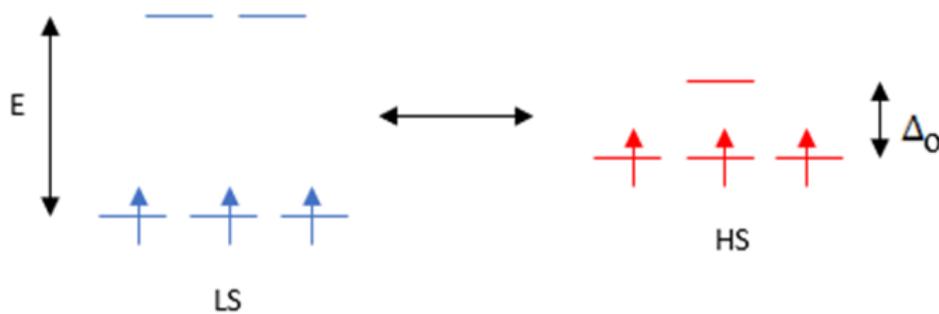
### 3.3 Pengaruh senyawa Cr Kompleks Koordinasi dalam Spin Crossover (SCO)

Pada saat molekul atau senyawa mendapatkan perubahan keadaan spin sebagai respons terhadap rangsangan eksternal, yang dimana rangsangan eksternal ini dapat berupa tekanan, cahaya, ataupun suhu, maka itu dapat dikatakan menunjukkan perilaku SCO (Ashley, & Jakubikova, 2017). Fenomena transisi spin umumnya terjadi pada kompleks dengan ion logam transisi yang memiliki konfigurasi  $d^4$  sampai  $d^7$ . Hal tersebut dikarenakan pada konfigurasi tersebut elektron dapat didistribusikan, dipasangkan, atau tidak berpasangan, tergantung pada perbedaan energi antara orbital  $d$   $t_{2g}$  dan  $e_g$  (Liscio *et al.*, 2015). Kompleks tersebut dapat berada dalam keadaan spin rendah (LS = Low Spin) atau spin tinggi (HS = High Spin) tergantung pada sifat medan ligan. Keadaan spin rendah akan terjadi pada kompleks yang memiliki ligan kuat, sebaliknya ligan lemah dapat menghasilkan kompleks dengan keadaan spin tinggi (Fitriani, *et al.*, 2021). Suatu senyawa kompleks yang dapat mengalami perubahan sifat magnetik sebagai akibat dari perubahan spin elektron dikenal dengan fenomena Spin Crossover (SCO) atau Transisi Spin (TS) (Yenita, 2012).

Dari sudut pandang termodinamika, peralihan dari spin rendah (LS) ke spin tinggi (HS) dikarenakan persaingan antara entalpi yang cenderung mendukung keadaan fundamental energi yang lebih rendah pada suhu rendah dan entropi yang mendukung fase termodinamika yang paling tidak teratur pada suhu tinggi (Feltham, *et al.*, 2017). Jika sebuah molekul tidak menunjukkan perilaku SCO yang diaktifkan secara termal, selama berlangsungnya reaksi kimia bisa saja terjadi pada titik energi yang lebih tinggi di *Potential Energy Surface* (PES) yang diaman dapat menyebabkan reaktivitas dua keadaan, seperti yang telah ditunjukkan dalam beberapa sintetik dan sistem biologis. Besarnya pembelahan energi ( $10 Dq$ ) tergantung pada kuat medan ligan relatif terhadap energi

pemasangan elektron. Bila  $10 Dq$  lebih besar daripada energi yang diperlukan untuk memasang elektron maka ligan tersebut menghasilkan medan kuat. Sebaliknya bila  $10 Dq$  lebih kecil daripada energi pemasangan elektron maka ligan tersebut menghasilkan medan lemah (Cahyana, et al., 2016).

Menurut aturan Hund karena pertukaran pasangan, terdapat dua efek penting yang saling bersaing, yang dimana elektron cenderung menempati orbital d. Elektron juga cenderung mengisi  $t_{2g}$ , karena merupakan tingkat energi terendah. Pada artikel ini yang digunakan ion Logam  $Cr^{3+}$  dengan medan oktahedral konfigurasi elektron,  $d^3$ , terbelah menjadi  $t_{2g}^3 e_g^0$  pada keadaan HS maupun LS yang didapatkan dari perhitungan dengan metode DFT dan HF ditunjukkan seperti gambar dibawah.



**Gambar 6.** Diagram pemisahan orbital d pada Cr(III)

Transisi  $LS \leftrightarrow HS$  menyebabkan dua elektron berbalik arah spin (Spin Crossover) sehingga fenomena transisi elektron ini disebut Spin Crossover (SCO) atau Transisi Spin (TS). Mekanisme SCO tersebut terjadi apabila temperatur dinaikkan terjadi eksitasi dua elektron dari orbital  $t_{2g}$  ke  $e_g$  dengan arah berlawanan dengan arah medan magnet eksternal. Umumnya SCO terjadi pada konfigurasi  $d^4$  sampai  $d^7$ , namun pada artikel ini konfigurasi yang dihasilkan adalah  $d^3$ , sehingga SCO yang di hasilkan ditunjukkan seperti gambar 6 (Ashley, & Jakubikova, 2017). Parameter yang menentukan dalam sistem SCO adalah perbedaan dalam energi bebas Gibbs antara keadaan putaran tinggi atau High Spin (HS) dan putaran rendah atau Low Spin (LS),  $\Delta G_{HS/LS}$ , dan didefinisikan pada persamaan 5.

$$G_{HS} - G_{LS} = \Delta G_{HS/LS} = \Delta H_{HS/LS} - T\Delta S_{HS/LS} \quad (5)$$

Ini dapat dinyatakan dengan cara biasa, sebagai fungsi dari istilah entalpi dan entropi. Ketika  $\Delta G_{HS/LS}$  sama dengan nol, keadaan HS dan LS akan berada dalam kesetimbangan satu sama lain dan Spin Crossover akan terjadi (Ashley, & Jakubikova, 2017). Untuk melihat apakah keadaan HS dan LS mencapai kesetimbangan, maka dapat dilihat dari perhitungan komputasi yang didapatkan yaitu data energi pada HOMO dan LUMO. Energi yang didapatkan pada perhitungan dengan HF dan DFT.

**Tabel 5.** Perbandingan energi dari HOMO dan LUMO antara HF dan DFT

No.	Metode HF		Metode DFT	
	Sumber Energi	Energi (eV)	Sumber Energi	Energi (eV)
1	LUMO	9.614	LUMO	-12.044
2	HOMO	7.095	HOMO	-15.519

Menurut metode HF perbandingan dari HOMO dan LUMO sebesar 2,519, sedangkan menurut metode DFT perbandingan HOMO dan LUMO sebesar 3,475. Dengan data demikian, maka

untuk terjadinya Spin Crossover kecil, hal ini karena keadaan HS dan LS tidak berada dalam kesetimbangan satu sama lain.

### 3.4 Pengaruh senyawa Cr Kompleks Koordinasi dalam Fotokimia

Teknologi fotokatalis merupakan kombinasi dari proses fotokimia dan katalis yang terintegrasi untuk dapat melangsungkan suatu reaksi transformasi kimia. TiO<sub>2</sub> merupakan salah satu fotokatalis yang paling menjanjikan karena memiliki efisiensi fotokatalitik tinggi, murah, inert secara biologi dan kimia. Aktivitas fotokatalis dari titanium berkaitan dengan struktur dan ukuran nanopartikel dari titanium itu sendiri. Modifikasi struktur dan ukuran dapat dilakukan dengan menambahkan ion logam transisi, halida, dan lantanida. Penambahan ion transisi dapat merangsang dalam pembentukan radikal hidroksil (Hidayatika, 2012).

Fotokatalis yang dimodifikasi berdasarkan TiO<sub>2</sub>, yang memiliki aktivitas yang lebih tinggi di bawah cahaya tampak, dapat disiapkan oleh TiO<sub>2</sub> doping dengan logam atau pewarna sensitizer (menyerap cahaya tampak) potensial redoks zat di kehadiran katalis teroksidasi harus terletak di atas pita valensi semikonduktor, Penyerapan radiasi energi yang sesuai (lebih besar atau sama dengan celah pita energi) mengeksitasi sebuah elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Foto eksitasi menghasilkan lubang yang sangat mengoksidasi dan mengurangi elektron. Reaksi di permukaan fotokatalis merupakan reaksi redoks (Foszpańczyk *et al.*, 2018).

Oksida logam yang sering digunakan sebagai katalis diantaranya adalah oksida V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni dan Cu). Bentuk oksida dari Cr seperti CrO<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dimana bentuk Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paling stabil, (Kristal Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> merupakan kristal yang sangat keras dengan titik leleh 2435 °C dan titik didih 3000 ° dengan densitas (T = 25 °C) 5,22 (Hidayatika, 2012). Penambahan Cr<sup>3+</sup> pada semikonduktor TiO<sub>2</sub> dengan harapan dapat menekan pertumbuhan kristal TiO<sub>2</sub> fase *rutile* dan meningkatkan aktivitas foto katalitik pada TiO<sub>2</sub> sehingga dapat digunakan untuk degradasi zat warna *Rhodamin B* (Hidayatika, 2012).

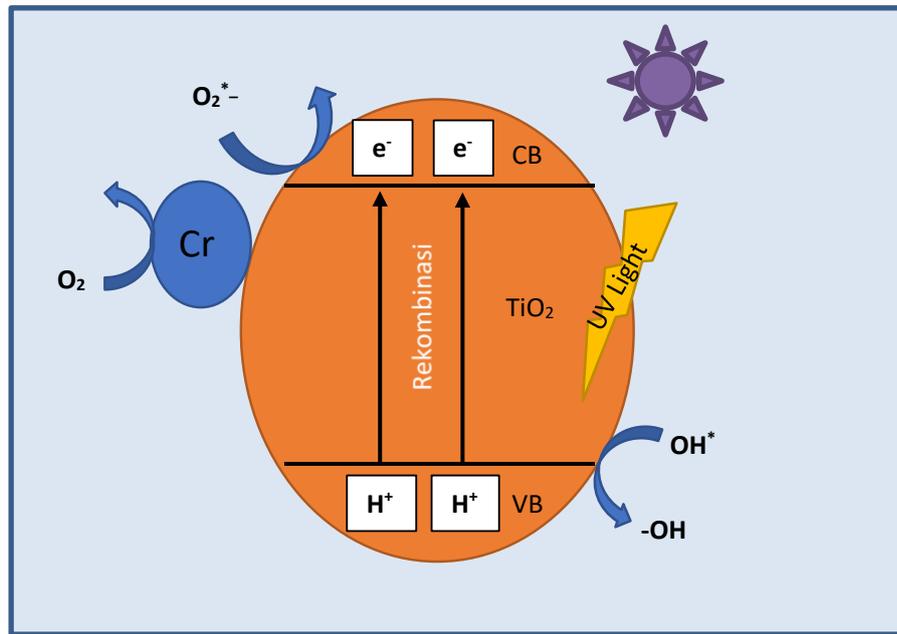
### 4.5 Mekanisme Fotokatalitik TiO<sub>2</sub> dengan Penambahan Cr<sup>3+</sup>

Sekitar 4-6 % energi matahari yang mengenai permukaan bumi yang berada di rasio UV. TiO<sub>2</sub> dengan contoh 3,2 eV hanya mampu menyerap 10% cahaya matahari. Dari limitasi ini bisa dimodifikasi dengan doping dari ion logam dan fotosensitisasi, penambahan ion logam ini dapat diperpanjang dengan foto – respons. Variabel – variabel yang dipengaruhi oleh dopan pada fotoaktivitas TiO<sub>2</sub>, yaitu dengan metode sintesis dari fotokatalis atau fotosensitisasi. Efisiensi fotokatalitik akan meningkat dengan adanya logam karena elektron – *hole* berkurang, dan kemudian pada peningkatan konsentrasi, efisiensi mulai menurun sebagai dopan mulai bertindak sebagai pusat rekombinasi (Hidayatika, 2012).

Jika potensial ini mengoksidasi dalam sensitizer lebih tinggi dibanding band konduktansi TiO<sub>2</sub> dengan diikuti eksitasi awal *dye* yang sudah terserap di bawah sinar cahaya, elektron dimasukkan dari *dye* yang sudah tereksitasi dalam pita konduksi TiO<sub>2</sub>. Dengan perlahan dapat mengurangi tahap pembentukan yang dimungkinkan untuk terjadinya degradasi *dye* oksidatif. Berbagai macam senyawa berwarna sudah diteliti bertindak sebagai fotosensitiser (Hidayatika, 2012).

Dalam penelitian lain dengan percobaan Cr<sup>3+</sup> yang tetap berperan sebagai fotosensitiser yaitu substrat untuk fotoanoda “peningkatan efisiensi dengan perlakuan sol TiO<sub>2</sub> amorf”. Dalam penelitian ini mengganti substrat FTO dari fotoanoda *Dye Sensitized Solar Cell* dengan substrat Cr untuk mereduksi mengurangi hambatan listriknya, yang penting untuk sel besar. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh pengendapan padatan nanometrik lapisan sol TiO<sub>2</sub> amorf pada substrat kromium fotoanoda pada karakteristik sel. Terlihat bahwa densitas arus DSC dengan ketebalan film TiO<sub>2</sub> 3-4 µm meningkat dari 1,83mA/cm<sup>2</sup> menjadi 3,22mA/cm<sup>2</sup>, dan efisiensinya dari

0,78 menjadi 1,48, karena meningkatnya interkoneksi antara struktur mesopori TiO<sub>2</sub> dan permukaan kasar Kromium dan mengurangi difusi molekul oksigen ke struktur C.



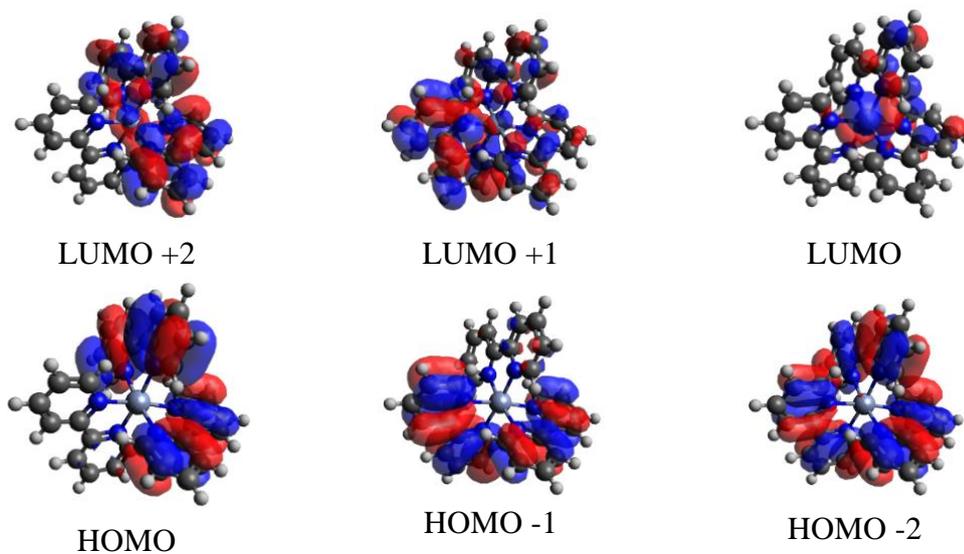
**Gambar 7.** Representasi skematik untuk mekanisme fotokatalitik katalis Cr-TiO<sub>2</sub> [5]

Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) mampu mengubah energi matahari menjadi tenaga listrik, dan dengan demikian merupakan potensi alternatif molekuler untuk teknologi surya berbasis silikon konvensional (Charlotte, 1987). Selain itu, cara kerja umum DSSC adalah sebagai berikut: Penyerapan cahaya insiden terjadi pada kromofor molekul tertentu yang melekat pada permukaan semikonduktor. Kompleks yang bersemangat ini kemudian dapat menyuntikkan elektron melalui transfer elektron antarmuka (IET) ke dalam semikonduktor, menghasilkan arus. *Dye* kemudian diregenerasi dengan mengoksidasi elektrolit dalam larutan (seringkali iodida), dan elektrolit kemudian dikurangi pada permukaan katoda. Ada banyak fitur yang harus dipertimbangkan dengan cermat untuk mengoptimalkan sel (Charlotte, 1987). Efek ini dapat dikaitkan dengan efisiensi kuantum umum DSSC secara umum yaitu melalui persamaan.

$$\frac{K_{IET}}{K_{IET} + K_{ISC}} \quad (6)$$

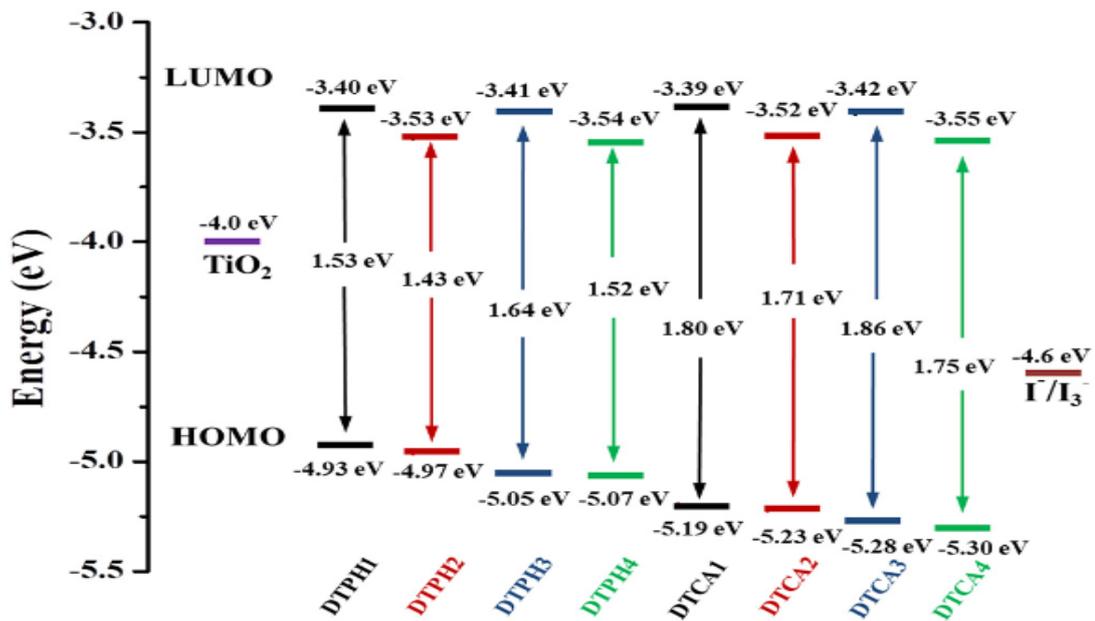
Pada persamaan sini  $K_{IET}$  adalah konstanta laju yang terkait dengan IET, sedangkan  $K_{ISC}$  adalah konstanta laju yang terkait dengan runtuhnya keadaan tereksitasi kembali ke keadaan dasar melalui *intersystem crossing* (ISC) (Charlotte, 1987). Berdasarkan hasil perhitungan komputasi menggunakan metode HF dan DFT maka didapatkan skema yang mengarahkan mengenai fungsi dari senyawa kompleks koordinasi Cr(bpy)<sub>3</sub> pada potensial dalam fotokimia, yaitu pengaruh pada sifat molekul terhadap kepekaan cahaya (fotosensitivitas) yang menjadi lebih kuat [6]. Secara tidak langsung berdampak pada kegunaannya sebagai fotosensitizer yaitu, disaat potensial ini mengoksidasi dalam sensitizer lebih tinggi dibanding band konduktansi TiO<sub>2</sub> dengan diikuti eksitasi awal *dye* yang sudah terserap di bawah sinar cahaya, elektron dimasukkan dari *dye* yang sudah tereksitasi dalam pita konduksi TiO<sub>2</sub> (Hidayatika, 2012).

Hal ini bisa terjadi dikarenakan kestabilan yang dilihat dari nilai energi gap yang rendah yang membuat eksitasi elektron menjadi lebih besar potensialnya, dan dari metode yang digunakan struktur molekuler yang dihasilkan dari metode DFT kestabilannya lebih tinggi daripada HF walaupun perbedaan selisihnya tidak begitu besar yaitu 0,956 eV, tetapi ini yang memang dibutuhkan pada bagian fotosensitizer dalam proses DSSCs karena ini berkaitan dengan data HOMO – LUMO yang didapatkan (Armunanto, 2011). Distribusi kerapatan orbital hasil metode DFT untuk molekul trisbipiridina krom(III) ditunjukkan pada Gambar 8.



**Gambar 8.** Gambaran distribusi kerapatan orbital hasil metode DFT untuk molekul trisbipiridina krom(III).

Penjelasan lanjut kenapa DFT lebih optimal perbandingan energi HOMO – LUMO yang di mana akan digunakan dalam penentuan kekuatan fotosensitizer selain dari tabel yang menampilkan perbandingan hasil yang didapat antara metode DFT dan HF, ada juga alasan kenapa penggunaan DFT lebih optimal serta bagaimana optimalisasi DFT ini agar lebih akurat dengan hasil eksperimen yang dilakukan yaitu perhitungan dalam jurnal “*Theoretical study of T shaped phenothiazine/carbazole based organic dyes with naphthalimide as  $\pi$ -spacer for DSSCs*” yaitu Pada prosesnya, semua perhitungan DFT/TD-DFT dilakukan dengan paket program Gaussian 09. Tujuan dari penggunaannya agar hasil perhitungan untuk menjadi dekat dengan hasil percobaan, metode perhitungan kalibrasi dilakukan untuk menemukan tingkat yang cocok untuk optimasi struktur keadaan dasar dan deskripsi keadaan tereksitasi dari pewarna yang dipelajari molekul. Lalu untuk DFT/TD-DFT sendiri adalah *density functional theory (DFT) and time dependent density functional theory (TD-DFT) calculations*. Beberapa faktor pengukuran yang mempengaruhi efisiensi konversi energi (PCE) seperti efisiensi pemanenan cahaya (light harvesting efficiency) (LHE), penggerak injeksi elektron kekuatan ( $\Delta G_{\text{inject}}$ ) dan kekuatan pendorong regenerasi *dye* ( $\Delta G_{\text{reg}}$ ) juga dihitung diakumulasikan untuk aplikasi DSSC. Hasil teoritis mengungkapkan bahwa DTPH2, DTPH4, DTCA2 dan DTCA4 akan digunakan sebagai sensitivitas potensial sensitiser untuk aplikasi DSSC (Mustofa, 2020). Sebagai contoh perbandingan diagram energi dari energi HOMO – LUMO ini akan digunakan dalam proses DSSCs. Urutan tingkat energi dari pewarna organik yang dipelajari relatif terhadap konduksitepi pita TiO<sub>2</sub> dan potensial redoks  $I^{-}/I_3^{-}$  ditunjukkan pada Gambar 9.



**Gambar 9.** Urutan tingkat energi dari pewarna organik yang dipelajari relatif terhadap konduksitepi pita TiO<sub>2</sub> dan potensial redoks I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Dalam lanjutannya lagi mengenai senyawa Cr kompleks, bahwa Cr (0) isosianida kompleks sebagai *luminophore* dan *photosensitizer*. Sebuah studi awal tentang kompleks Cr (0) dengan ligan arilosianida monodentat menemukan masa pendaran lebih pendek dari 10 ns dalam kaca beku pada 77 K, dari situ disimpulkan bahwa keadaan tereksitasi emisif dapat memiliki turunan dari singlet. Dalam Cr(CN<sup>tBu</sup>Ar<sub>3</sub>NC)<sub>3</sub> keadaan MLCT emisif dipadamkan secara efisien oleh antrasena, kompatibel dengan transfer energi dari keadaan tereksitasi triplet, di mana keadaan MLCT atau proses MLCT ini adalah proses transfer elektron dari logam (M) ke ligan (L) yang mana terjadi saat terbentuknya ikatan  $\pi$ -back bonding dari orbital  $d\pi$  logam M ke orbital *anti bonding* ligan dalam senyawa kompleks. molekul antrasena tereksitasi triplet selanjutnya dapat menjalani konversi penghancuran triplet-triplet, dan dengan demikian Cr(CN<sup>tBu</sup>Ar<sub>3</sub>NC)<sub>3</sub> adalah fotosensitizer yang tidak biasa untuk proses yang lebih sering desensitisasi oleh kompleks Ru( $\alpha$ -diimina)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, kompleks Cu(I), atau porfirin. Hal ini menunjukkan bahwa masa hidup <sup>3</sup>MLCT dari Cr(CN<sup>tBu</sup>Ar<sub>3</sub>NC)<sub>3</sub> cukup lama untuk kompleks ini terlibat dalam reaksi bimolekuler, dan ini menjanjikan mengingat aplikasi fotoredoks yang serupa dengan yang dilaporkan baru-baru ini untuk struktur Mo yang serupa. (0) kompleks tris(diisosianida). Mengingat masa hidup Cr(CN<sup>tBu</sup>Ar<sub>3</sub>NC)<sub>3</sub> yang lama dalam keadaan tereksitasi dibandingkan dengan kompleks Fe(II), penggunaan Cr(0) isosianida sebagai pewarna sel surya semikonduktor celah pita lebar tampaknya dapat dijangkau. Mempertimbangkan daya pereduksi yang tinggi dari photoexcited Cr(CN<sup>tBu</sup>Ar<sub>3</sub>NC)<sub>3</sub>, ada kemungkinan bahwa semikonduktor selain TiO<sub>2</sub> yang umum digunakan dapat menyebabkan pencocokan energi yang optimal antara LUMO pemeka dan pita konduksi semikonduktor.

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil perhitungan komputasi menggunakan metode HF dan DFT diperoleh hasil bahwa kepekaan cahaya menjadi lebih kuat akibat pengaruh pada sifat molekul sehingga berdampak pada kegunaannya sebagai fotosensitizer yaitu, disaat potensial ini mengoksidasi dalam sensitizer

lebih tinggi dibanding band konduktansi TiO<sub>2</sub> dengan diikuti eksitasi awal dye yang sudah terserap di bawah sinar cahaya, elektron dimasukkan dari dye yang sudah tereksitasi dalam pita konduksi TiO<sub>2</sub>. Parameter yang menentukan dalam sistem SCO adalah perbedaan dalam energi bebas Gibbs antara keadaan putaran tinggi atau High Spin (HS) dan putaran rendah atau Low Spin (LS),  $\Delta G_{HS/LS}$ . Kesetimbangan HS dan LS dapat dilihat dari perhitungan komputasi yang didapatkan yaitu data energi pada HOMO dan LUMO dengan metode perhitungan HF dan DFT dimana diperoleh nilai perbandingan HOMO dan LUMO sebesar 2,519 untuk metode HF dan 3,475 untuk metode DFT. Dengan data demikian, maka untuk terjadinya Spin Crossover kecil, hal ini karena keadaan HS dan LS tidak berada dalam kesetimbangan satu sama lain.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aisah S. 1998. *Penentuan Laju Reaksi Reduksi Fotokatalitik Ion Logam Tunggal Zn, Pb Dan Pasangan Ion Logam Zn & Pb Dengan Katalis Titanium Dioksida*. Undergraduate Thesis. Institut Teknologi Sepuluh November. Surabaya
- Aravena, D., Castillo, Z. A., Muñoz, M. C., Gaspar, A. B., Yoneda, K., Ohtani, R., ... & Ruiz, E. 2014. Guest Modulation of Spin-Crossover Transition Temperature in a Porous Iron (II) Metal–Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies. *Chemistry–A European Journal*, 20(40): 12864-12873.
- Armunanto, R., & Rubiyanto, D. 2011. *Analisis Spektroskopik Kompleks Bis-4-Heksiloksibenzilamin Tembaga (I) Dengan Metode AB Initio*. Undergraduate Thesis. Universitas Islam Indonesia.
- Ashley, D. C., & Jakubikova, E. 2017. *Ironing out the Photochemical and Spin-Crossover Behavior of Fe(II) Coordination Compounds with Computational Chemistry*. Elsevier inc: United States of America.
- Cahyana, U., Budi, S., & Rosbiono, M. 2016. *Kimia Anorganik 3*. Universitas Terbuka. Tangerang Selatan
- Cotton F.A. & Wilkinson, G. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*, Cetakan Pertama. UI-Press. Jakarta
- Daku, L. M. L., & Casida, M. E. 2022. Modelling the physical properties of environmentally friendly optical magnetic switches: DFT and TD-DFT. In *Green Chemistry and Computational Chemistry*. 355-384.
- Feltham, H. L. C., Barltrop, A. S., & Brooker, S. 2017. Spin Crossover in Iron(II) Complexes of 3,4,5-tri-substituted-1,2,4-triazole (Rdpt), 3,5-di-substituted-1,2,4-triazolate (dpt), and Related Ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 344(1): 26–53.
- Fiolhais, C., Nogueira, F. And Marques, M., A. 2002. *Primer in Density Functional Theory*, Springer, Germany
- Fitriani, F., Onggo, D., & Mulyani, I. 2021. Iron (II) Complex with 3-bpp Ligand. *Jurnal Kartika Kimia*, 4(1), 21-27.
- Foszpańczyk, M., Bednarczyk, K., Drozdek, E., Martins, R. C., Ledakowicz, S., & Gmurek, M. 2018. Comparison of photocatalytic and photosensitized oxidation of paraben aqueous solutions under sunlight. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(11): 1-13.
- Gunawan, F., & Setiadji, S. 2018. Studi Komputasi Ekstrak Daun Teh Hitam (Camelilia sinesis) sebagai Inhibitor Korosi dengan Metode Hartee Fock. *Seminar Nasional Kimia, UIN Sunan Gunung Djati Bandung*. Bandung. Hal. 133-140
- Gütlich, P., Garcia, Y., & Goodwin, H. A. 2000. Spin crossover phenomena in Fe (ii) complexes Dedicated to Professor FA Cotton on occasion of his 70th birthday. *Chemical Society Reviews*, 29(6): 419-427.
- Handayani, N. C., Shafira, P. N., & Fadhillah, S. G. 2021. Potensi Pengembangan Agen Antibakteri dari Senyawa Kompleks Logam Transisi di Indonesia. *The Indonesian Green Technology Journal*, 10(1): 9-20
- Hidayatika, W. N. 2012. *Efek Penambahan Cr<sup>3+</sup> Pada Pertumbuhan Kristal Dan Fotoaktivitas TiO<sub>2</sub>*. Undergraduate Thesis. Universitas Sebelas Maret. Surakarta
- Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley & Sons. Chichester

- Kurniawan, I., Prasetya, A.T., & Harjito. 2013. Pengaruh Enkapsulasi Cu dan Fe terhadap Band Gap Silikon Nanotube<sub>(10,0)</sub> menggunakan DFT. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 2(1): 35-39.
- Liscio, F., Bergenti, I., Ruani, G., Ruben, M., & Cavallini, M. 2015. Multi Modal Sensing in Spin Crossover Compounds. *Journal of Materials Chemistry*. C 14 : 1- 9.
- Mustofa, K. A. (2020). *Studi teoritik fototransformasi sistem singlet porfin ke khlorin*. Doctoral dissertation, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim. Malang
- Nugraha, A. W., Sutiani, A., Martoprawiro, M. A., & Onggo, D. 2021. *Penentuan karakteristik Transisi Spin pada kompleks [Fe4 (Htrz) 10 (trz) 5] Cl3 Menggunakan Perhitungan Kimia Komputasi dengan Berbagai Fungsi/Basis Set*. Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia. Medan
- Pongajow, N. T., Juliandri, J., & Hastiawan, I. 2017. Penentuan geometri dan karakteristik ikatan senyawa kompleks Ni (II)-dibutilditiokarbamat dengan metode density functional theory. *Indonesian Journal of Applied Sciences*, 7(2):33-36
- Ramadhani, F., Emriadi, & Syukri. 2020. Theoretical Study of Xanthone Derivative Corrosion Inhibitors using Density Functional Theory (DFT). *Jurnal Kimia Valensi*, 6(1): 97-105.
- Rizzotto, M. 2012. *Metal complexes as antimicrobial agents, a search for antibacterial agents*. Intech Open Science. Croatia, Hal. 73-88
- Salamat, F., Muliadi, Setiawan, T., & Amin, M. 2022. Studi Komputasi Kompleks 1,10-Fenantrolin dengan Logam Fe, Cu, Co, Ni, dan Zn menggunakan Metode Density Functional Theory (DFT). *Jurnal Pendidikan Kimia Unkhair*, 2(1): 24-29.
- Saputra, A.S. & Sanjaya, I.G.M. 2014. Kajian Teoritis untuk Menentukan Celah Energi Kompleks 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi dengan menggunakan Teori Kerapatan Fungsional. *UNESA: Journal of Chemistry*, 3(2): 1-10.
- Sodani, K.A.A., Amoudi, O.S.B., Maslehuddin M., & Shameem, M. 2018. Efficiency of Corrosion Inhibitors in Mitigating Corrosion of Steel Under Elevated Temperature and Chloride Concentration. *Construction and Building Material*, 163: 97-112.
- Tjia, M.O., & Sutjahja, I.M. 2012. *Orbital Kuantum: Pengantar Teori dan Contoh Aplikasinya*. Karya Putra Darwati. Bandung
- Udowo, V.M. 2018. Computational Studies of the Corrosion Inhibition Potentials of Guercetin and Coumarin. *Archives of Organic and Inorganic Chemical Sciences*, 2(2): 168-171.
- Vogel. A. 1979. *Text Book Of Macro and Semimacro Qualitative Inorganic Analysis*. Orient Longman Limited. London.
- Yenita. 2012. *Aplikasi kompleks besi(ii)-1,2,4-triazol untuk senyawa sensor suhu pada display fenomena spin crossover*. Magister Tesis. Universitas Indonesia. Depok
- Young, D.C., 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, Wiley & Sons, Inc. New York.