

Kajian Teori Fungsian Ketumpatan pada Struktur, Tapak Perangkap Muon dan Interaksi Hiperhalus Muon dalam Poli(3-heksiltiofena-2,5-dil) (Density Functional Theory Study on the Structure, Muon Trapping Sites and Muon Hyperfine Interactions in Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))

WAN NURFADHILAH ZAHARIM^{1,2,3,*}, SHUKRI SULAIMAN^{4,5}, RISDIANA⁶, LUSI SAFRIANI⁶ & RIZAFIZAH OTHAMAN^{1,2}

¹Department of Chemical Sciences, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

²Polymer Research Centre, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, UKM Bangi, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

³Nuclear Structure Research Group, RIKEN Nishina Center for Accelerator Based Science, 2-1 Hirosawa, Saitama 351-0198, Wako, Japan

⁴Physics Section, School of Distance Education, Universiti Sains Malaysia, 11800 Minden, Pulau Pinang, Malaysia

⁵Computational Physics Laboratory, School of Distance Education, Universiti Sains Malaysia, 11800 Minden, Pulau Pinang, Malaysia

⁶Department of Physics, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor, Sumedang 45363, Indonesia

Diserahkan: 29 Mei 2024/Diterima: 30 Julai 2024

ABSTRAK

Polimer semikonduktor seperti Poli(3-heksiltiofena-2,5-dil) (P3HT) telah mendapat perhatian kerana sifatnya dan telah digunakan dalam sel suria. Kadar resapan elektron dalam bahan ini dapat memberikan maklumat penting tentang angkutan cas. Spektroskopi muon adalah satu kaedah yang sensitif dengan suasana mikroskopik bahan dan mampu memberikan gambaran tentang sifat resapan elektron. Penghitungan kadar resapan D memerlukan pengetahuan tentang nilai interaksi hiperhalus muon yang sukar diperoleh melalui uji kaji. Oleh itu kaedah Teori Fungsian Ketumpatan (DFT) telah digunakan dalam penyelidikan ini untuk mencari tapak stabil muon di dalam P3HT dan seterusnya menghitung nilai interaksi hiperhalus. Dalam kajian ini semua struktur yang dioptimumkan bagi sistem perumah dan sistem termuonated telah diperoleh dengan menggunakan kaedah DFT pada tahap B3LYP/6-311++G(d,p). Kajian ini menunjukkan bahawa kehadiran muon di dalam bahan ini menyebabkan perubahan ketara pada ciri-ciri HOMO dan LUMO. Tapak C5 dan C2 yang terletak bersebelahan sulfur adalah yang paling stabil dengan nilai interaksi hiperhalus muon sebanyak 267.4 MHz dan 293.8 MHz. Walaupun kedua-dua tapak ini mempunyai nilai tenaga yang hampir sama, namun suasana taburan lokal spin elektron adalah berbeza.

Kata kunci: Interaksi hiperhalus; muon; P3HT; Teori Fungsian Ketumpatan

ABSTRACT

Semiconducting polymers such as Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) have gained attention due to their properties and have been used in solar cells. The electron diffusion rate in this material can provide important information about charge transport through the material. Muon spectroscopy is a method that is sensitive to the microscopic state of the matter and can provide an insight into the nature of electron diffusion. Calculation of the diffusion rate D requires knowledge of the muon hyperfine interaction value which is difficult to obtain experimentally. Therefore, Density Functional Theory (DFT) method was used in this investigation to find muon stable sites in P3HT and subsequently determine the value of hyperfine interaction. In this study, all the optimized structures of host and muoniated systems were obtained by using DFT method at B3LYP/6-311++G(d,p) level. This investigation shows that the presence of muon in this material causes significant changes in HOMO and LUMO characteristics. C5 and C2 that are located beside the sulphur atom, were found to be the most stable sites with muon hyperfine interaction values of 267.4 MHz and 293.8 MHz, respectively. Although these two sites have almost the same energy value, the local distributions of electron spin are different.

Keywords: Density Functional Theory; hyperfine interaction; muon; P3HT

PENGENALAN

Poli (3-heksiltiofene-2,5-dil) dengan singkatan P3HT, ialah satu polimer terkonjugasi π . P3HT mempunyai ikatan tunggal dan berganda berselang-seli yang membolehkan elektron π dinyahsetempat merentasi rantai polimer. Ini ialah ciri yang menjadikan P3HT bersifat semikonduktor. Bahan ini menjadi perhatian terutamanya dalam pengeluaran sel solar organik dan peranti elektronik lain (Ahmad et al. 2017). Polimer terkonjugasi seperti P3HT, digunakan dalam aplikasi sel suria kerana sifat semikonduktornya yang menawarkan beberapa kelebihan utama. Pertama, struktur terkonjugasi π bahan ini membolehkan penyerapan cahaya yang cekap dan penjanaan eksiton yang penting untuk prestasi fotovolt. Kedua, tahap tenaga mereka boleh disesuaikan melalui pengubahsuaian kimia bagi memastikan penyerapan optimum merentas spektrum suria. Selain itu, kebolehprosesan larutan bahan ini membolehkan kaedah fabrikasi yang menjimatkan kos seperti salutan putaran dan pencetakan pancutan dakwat (Tremel & Ludwigs 2014). Oleh itu, ia memudahkan pengeluaran berskala besar. Selain itu, kefleksibelan mekanikal bahan ini membolehkan pembuatan sel solar yang ringan dan fleksibel yang boleh disesuaikan dengan pelbagai permukaan. Kestabilan terma adalah salah satu sifat penting untuk operasi jangka panjang dan ini dimiliki oleh polimer terkonjugasi seperti P3HT (Bahtiar et al. 2015). Tambahan pula, dalam sel suria hetero-simpang pukul, pembentukan hetero-simpang antara polimer terkonjugasi dan terbitan fullerene menggalakkan pemisahan dan pengangkutan cas yang cekap. Atribut ini menyumbang kepada potensi polimer terkonjugasi untuk berfungsi sebagai bahan aktif dalam peranti fotovoltai organik (Bahtiar et al. 2015).

Spektroskopi muon digunakan dalam pelbagai uji kaji saintifik, termasuk yang melibatkan semikonduktor organik seperti P3HT, kerana sifat uniknya. Ia boleh bertindak sebagai prob sensitif untuk mengkaji sifat bahan pada tahap mikroskopik, meniru tingkah laku atom hidrogen dalam banyak aspek dan mengkaji medan magnet tempatan dalam bahan. Selain itu, relaksasi spin muon (μ SR) membolehkan penyelidik mengkaji sifat magnet bahan dengan memerhatikan relaksasi spin muon (Bahtiar et al. 2015; Riveli & Risdiana 2021; Riveli et al. 2019; Saffriani et al. 2015). Teknik ini boleh memberikan maklumat terperinci tentang interaksi magnetik dan fenomena seperti superkonduktiviti, kemagnetan dan dinamik pembawa cas. Dalam bidang elektronik organik, teknik μ SR membolehkan cerapan terhadap pengangkutan pembawa cas dalam bahan yang penting untuk memahami prestasi peranti dengan memberikan maklumat tentang peralihan daripada resapan intra-rantai kepada antara rantaian pada suhu rendah dalam adunan seperti P3HT:ZnO.

Saffriani et al. (2015) mengkaji dinamik pembawa cas dalam sel solar hibrid yang terdiri daripada P3HT (derivatif polietiofen), zarah nano ZnO, dan 6,6-fenil-C61-asid

butirik metil ester (PCBM) (derivatif fullerene). Kajian ini menggunakan teknik putaran spin muon medan rendah untuk menganalisis bagaimana cara pembawa cas bergerak dalam bahan. Mereka memerhatikan bahawa pergerakan pembawa cas bergantung pada suhu dengan ketara. Pada suhu rendah (di bawah 15 K), resapan intra-rantai satu dimensi berlaku dengan pembawa cas bergerak sepanjang rantai polimer individu. Sebaliknya, pada suhu yang lebih tinggi (melebihi 25 K), resapan antara rantai tiga dimensi adalah lebih utama, dengan pembawa cas bergerak antara rantai yang berbeza. Penambahan PCBM juga dianggap berkesan dalam meningkatkan pemindahan cas daripada P3HT kepada ZnO dan mengurangkan pengagregatan nanozarah ZnO.

Bahtiar et al. (2015) menggunakan (μ SR) medan longitudinal untuk mengkaji kelakuan pembawa cas dalam gabungan bahan tertentu yang digunakan dalam sel suria. Bahan yang dimaksudkan ialah P3HT (polimer terkonjugasi) dan PCBM (derivatif fullerene) yang membentuk lapisan aktif dalam sel solar pukul hetero-simpang. Penyelidikan itu bertujuan untuk menjelaskan bagaimana kehadiran PCBM mempengaruhi dinamik pembawa cas dalam matriks P3HT. Pengangkutan pembawa cas dalam adunan P3HT:PCBM berubah daripada resapan intra-rantai (di sepanjang rantai polimer) kepada resapan antara rantai (merentas rantai) apabila suhu beralih daripada rendah (di bawah 10K) kepada tinggi (di atas 15K). Peralihan yang bergantung kepada suhu ini penting untuk memahami cara cas bergerak dalam bahan sel suria. Pada suhu yang lebih rendah, resapan intra-rantai satu dimensi adalah mekanisme dominan untuk pengangkutan cas. Sebaliknya, pada suhu yang lebih tinggi, proses resapan antara rantai tiga dimensi berlaku. Ciri ini berbeza daripada tingkah laku P3HT tanpa PCBM.

Interaksi hiperhalus ialah interaksi antara momen magnetik nukleus dan spin elektron di sekelilingnya (Möller et al. 2013). Interaksi hiperhalus boleh dikategorikan kepada dua: isotropik yang berbentuk simetri sfera dan anisotropik (dipolar) (Sulaiman 1992). Istilah isotropik adalah disebabkan oleh interaksi sentuhan Fermi bagi elektron s yang tidak berpasangan dengan nukleus. Dalam kes spektroskopi muon, nukleus tersebut adalah muon positif itu sendiri (Sulaiman 1992; Weltner 1989). Interaksi sentuhan Fermi adalah bersifat tempatan dan sangat sensitif kepada struktur elektronik tempatan berhampiran nukleus di mana interaksi berlaku. Komponen anisotropik boleh diterbitkan daripada olahan fizik klasik interaksi dua dwikutub magnet, iaitu dwikutub yang dihasilkan elektron tidak berpasangan dan dwikutub nukleus (muon). Interaksi dipolar ini adalah disebabkan oleh elektron dalam orbital p dan d (Sulaiman 1992; Weltner 1989). Apabila muon diimplan ke dalam bahan polimer, ia boleh memerangkap satu elektron untuk membentuk satu keadaan terikat yang dipanggil muonium (Mu). Mu pula boleh terperangkap pada tapak tertentu di dalam bahan. Spin elektron yang terikat dengan muon tersebut adalah penyumbang utama kepada interaksi sentuhan Fermi.

Model Risch-Kehr (RK) boleh digunakan untuk analisis muon untuk mengkaji model pemindahan elektron pada polimer konduktif. Model RK melibatkan muon yang terikat pada satu tapak. Elektron meresap sepanjang rantai dengan kadar resapan D . Apabila elektron menduduki tapak bersebelahan dengan muon, elektron akan berinteraksi dengan muon dengan gandingan hiperhalus, ω_0 . Semasa elektron meresap sepanjang rantai, spin elektron merehat dengan kadar relaksasi ν . Spin elektron merehat kerana interaksi dengan distribusi spin lain di seluruh sistem. Fungsi RK mempertimbangkan relaksasi spin muon yang berinteraksi dengan kecacatan spin elektron yang meresap dengan pantas di sepanjang rantai satu dimensi (1D). Untuk medan terhingga, RK meramalkan bahawa depolarisasi spin muon boleh dimodelkan menggunakan fungsi relaksasi dalam bentuk

$$G_z(t) = \exp(\Gamma(B)t) \operatorname{erfc}(\sqrt{\Gamma(B)t}) \quad (1)$$

Dalam persamaan (1), t ialah masa relaksasi spin muon manakala $\Gamma(B)$ ialah satu parameter RK yang bergantung kepada medan magnet dan diberikan oleh

$$\Gamma(B) = \frac{\omega_o^2}{8\omega_e D^2} \quad (2)$$

dengan ω_e sebagai frekuensi Larmor elektron dan ω_o pula ialah frekuensi hiperhalus μ -elektron yang diberikan oleh

$$\omega_o = 2\pi A \quad (3)$$

Persamaan (2) boleh diolah untuk mendapatkan nilai D iaitu kadar resapan elektron di dalam bahan tersebut. Nilai parameter RK, $\Gamma(B)$ diperoleh daripada penyuaian kelok relaksasi spin muon yang dicerap. Nilai frekuensi Larmor elektron ω_e juga boleh diperoleh daripada uji kaji relaksasi spin muon yang sama. Berdasarkan formulasi RK, penentuan kadar resapan elektron, D juga memerlukan pengetahuan tentang nilai frekuensi hiperhalus muon di dalam bahan tersebut (ω_o). Seperti yang dinyatakan dalam persamaan (3), nilai ω_o pula bergantung kepada nilai A iaitu komponen isotropik bagi pemalar gandingan HFCC. Nilai A tidak boleh diperoleh daripada uji kaji relaksasi spin muon, tetapi boleh diperoleh melalui satu teknik khas spektroskopi muon iaitu Avoided Level Crossing-Muon Spin Resonance (ALC- μ SR). Namun pengukuran A dengan ALC- μ SR adalah amat sukar kerana memerlukan medan magnet yang tinggi sehingga 5.0 T dan kesukaran untuk mendapatkan masa bim muon. Alternatif terbaik untuk mendapatkan nilai A adalah dengan membuat pengiraan

Teori Fungsian Ketumpatan (DFT) yang mampu memberikan nilai hitungan dengan kejituan yang tinggi. Ini terbukti untuk beberapa bahan yang telah dikaji dengan secara uji kaji dan juga komputasi DFT (McKenzie 2019; Zaharim et al. 2021b).

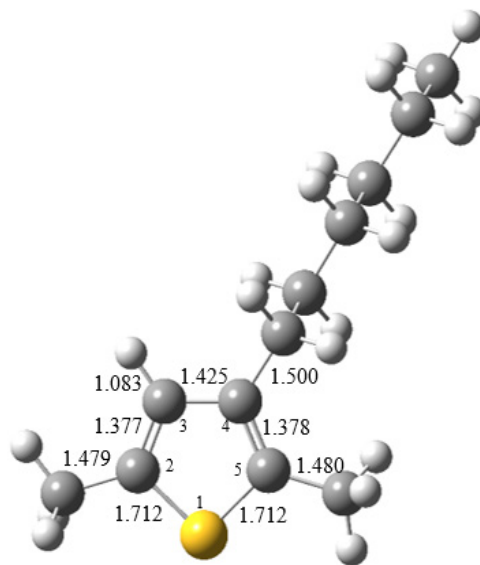
DFT sememangnya boleh menghasilkan geometri molekul dalam keadaan dasar. Kejituan pengiraan DFT untuk menghasilkan keputusan uji kaji menjadikan DFT sebagai kaedah terpilih untuk mengkaji struktur dan sifat molekul (Weltner 1989). DFT telah dianggap sebagai alternatif yang baik untuk kaedah pasca Hartree-Fock untuk pengiraan pemalar gandingan interaksi hiperhalus (Hermosilla et al. 2005). Kecekapan pengiraan DFT sangat bergantung pada pilihan fungsian dan set asas (Zaharim et al. 2019).

Pemahaman yang mendalam mengenai bagaimana muon berinteraksi dengan P3HT masih kurang. Tiada kajian pengiraan DFT atau kajian uji kaji terdahulu yang melaporkan keputusan tentang struktur elektronik, tapak perangkap Mu dan interaksi hiperhalus muon dalam P3HT. Kajian mengenai tapak perangkap muon dan bagaimana kesan kehadiran muon merubah struktur tempatan di sekitar tapak muon di dalam P3HT masih belum diketahui. Maka, dalam kertas ini, kami membentangkan hasil kajian pengiraan DFT pada struktur elektronik, tapak perangkap Mu dan interaksi hiperhalus muon dalam P3HT. Nilai interaksi hiperhalus muon akan membolehkan sebarang kajian tentang kadar resapan elektron di dalam bahan P3HT dilaksanakan pada masa hadapan.

KAEDAH

P3HT ialah polimer semikonduktor yang digunakan secara meluas dalam bidang elektronik organik. Ia terdiri daripada jujukan gelang tiofena, iaitu gelang aromatik lima anggota yang mengandungi sulfur yang mempunyai rantai sisi heksil yang terikat pada karbon keempat dalam gelang itu. Rajah 1 menunjukkan struktur awal P3HT. Jarak ikatan di kawasan gelang tiofena (dalam nilai Å) juga ditunjukkan dalam rajah tersebut. Geometri awal P3HT untuk kajian DFT diperoleh daripada pangkalan data PubChem (Kim et al. 2023).

DFT ialah pendekatan pengiraan serba boleh yang digunakan untuk mengira struktur elektronik atom, molekul dan pepejal. DFT memungkinkan untuk pengiraan dan pemahaman tepat tentang sifat bahan daripada hukum asas mekanik kuantum. DFT menghasilkan sifat molekul berdasarkan penentuan ketumpatan elektron bahan yang dikaji. Kecekapan pengiraan DFT sangat bergantung pada pilihan yang sesuai bagi fungsian dan set asas (Mohd-Tajudin et al. 2023; Zaharim et al. 2024, 2020). Fungsian hibrid ialah fungsi paling popular yang digunakan dalam pengiraan DFT dan salah satu fungsian hibrid yang biasa digunakan ialah B3LYP. Fungsian hibrid adalah fungsian yang berkesan untuk sistem organik termasuk biokimia yang besar tanpa memerlukan jumlah masa pengkomputeran,



RAJAH 1. Struktur awal P3HT. Warna kuning mewakili atom sulfur; kelabu: karbon, dan putih: hidrogen

memori dan ruang storan yang berlebihan berbanding kaedah Hartree-Fock (Rengifo & Murillo 2012).

Set asas boleh dikategorikan sebagai minimum atau lanjutan. Set asas minimum terdiri daripada bilangan minimum fungsi asas yang diperlukan untuk mewakili semua elektron pada setiap atom (Tomberg 2013). Dalam set asas minimum, semua elektron (teras dan valens) dilayan sama rata. Elektron valens adalah penting untuk struktur kimia, sifat kereaktifan dan ia mengambil bahagian dalam kebanyakan ikatan. Pada dasarnya, set asas minimum biasanya tidak mencukupi untuk mewakili elektron valens dengan tepat. Untuk mengatasi masalah ini, set asas lanjutan perlu digunakan. Oleh itu, lebih banyak fungsi asas perlu digunakan untuk mewakili elektron valens (Poirier, Kari & Csizmadia 1985). Terdapat beberapa jenis set asas lanjutan seperti valens-berbahagi, fungsi polarisasi, dan fungsi resap (James & Frisch 1996; Poirier, Kari & Csizmadia 1985).

Dalam kajian ini, gabungan B3LYP/6-311++G(d,p) digunakan untuk semua pengiraan (Becke 1993; Kilina et al. 2007; Lee, Yang & Parr 1988; Zaharim et al. 2021a). 6-311++G(d,p) ialah set asas triple-zeta yang menerangkan orbital atom valens menggunakan tiga fungsi asas. Fungsi polarisasi dan fungsi resap juga dimasukkan dalam set 6-311++G(d,p). Fungsi polarisasi membolehkan orbital atom diherotkan daripada bentuk asalnya dan menjadi terpolarisasi di bawah pengaruh persekitaran sekeliling. Fungsi polarisasi adalah penting untuk penerangan yang tepat tentang ikatan antara atom kerana kehadiran atom

lain akan memesonkan orbital atom. Penggunaan set asas terpolarisasi akan menambah baik struktur molekul yang dikira. Set asas terkutub menambah fungsi p kepada atom hidrogen dan fungsi f kepada logam peralihan (James & Frisch 1996). Fungsi resap membolehkan elektron bergerak jauh daripada nukleus dan dengan itu menghasilkan orbital resap (Tomberg 2013). Penambahan fungsi resap adalah perlu untuk perihalan sifat yang tepat bagi anion atau molekul yang membentuk ikatan hidrogen (James & Frisch 1996).

Struktur elektronik yang diperoleh daripada pengiraan DFT merupakan faktor penting dalam menentukan kualiti keputusan kajian. Ini terutamanya untuk interaksi hiperhalus dengan perubahan dalam geometri tempatan dan struktur elektronik boleh mempengaruhi keputusan yang diperoleh. Oleh itu, geometri awal P3HT ini akan dioptimumkan untuk mendapatkan struktur dengan jumlah tenaga minimum. Selepas pengiraan pengoptimuman geometri selesai, langkah seterusnya ialah analisis populasi pada struktur baharu yang telah dioptimumkan. Maklumat penting yang diperoleh daripada pengiraan pengoptimuman geometri ialah koordinat ruang semua atom dalam molekul. Struktur ini juga berfungsi sebagai sistem hos untuk mengkaji tapak Mu dan interaksi hiperhalus muon.

Jisim terturun Mu ialah 0.995 daripada jisim hidrogen. Oleh itu, tingkah laku ikatan kimia Mu dalam sistem perumah pada asasnya sama dengan atom hidrogen. Maka, hidrogen digunakan untuk mewakili Mu dalam pengiraan tapak muon (Jamaludin et al. 2022; Zaharim et al. 2021a,

2021b). Selepas Mu ditambah ke dalam sistem hos, pengoptimuman geometri selanjutnya dilakukan. Ini membolehkan Mu dan semua atom merehat ke kedudukan baharu. Geometri teroptimum sistem termuonat kemudiannya digunakan untuk mengkaji sifat dan interaksi hiperhalus muon di tapak perangkap. Sistem termuonat mempunyai satu spin elektron tidak berpasangan ($S = 1/2$). HFCC muon, A_μ dalam megahertz (MHz) untuk setiap tapak perangkap dikira menggunakan formula berikut (Sahoo et al. 1989):

$$A_\mu = \frac{4}{3} \gamma_e \gamma_\mu \hbar a_0^{-3} 10^{-6} |\psi_{(0)}|_{a.u}^2 \quad (4)$$

dengan γ_e sebagai nisbah giromagnetik electron; γ_μ ialah nisbah giromagnetik muon; dan $|\psi_{(0)}|_{a.u}^2$ ialah ketumpatan spin tidak berpasangan di tapak muon. Kesan gerakan getaran muon pada HFCC adalah lebih besar kerana jisim muon hanya satu per sembilan daripada jisim proton. Faktor penskalaan 1.2 kemudiannya digunakan pada HFCC muon yang dihitung untuk mengambil kira kesan jisim ringan muon (Brodovitch et al. 2003; McKenzie 2019; Percival et al. 1999; Roduner 2012; Yu et al. 1990).

Berdasarkan struktur termuoniat yang telah dioptimumkan, analisis orbital ikatan semula jadi (NBO) telah dilaksanakan. Kaedah NBO adalah salah satu kaedah analisis ikatan kimia yang kebiasaannya akan digunakan dalam pengiraan nilai cas atom kerana kebolehpercayaan yang tinggi (Weinhold, Landis & Glendening 2016). Ini adalah kerana kaedah tersebut mempunyai kestabilan dan penumpuan numerik yang sangat baik dari segi perkembangan set asas. Kestabilan ini membolehkan pengiraan dilakukan dengan lebih tepat dan konsisten, memberikan hasil yang lebih dipercayai. Potensi elektrostatik yang terhasil oleh taburan nukleus dan elektron dalam ruang di sekeliling molekul adalah sifat yang sangat berguna untuk menganalisis dan meramalkan kelakuan reaktif molekul. Salah satu cara berkesan untuk mempersembahkan potensi elektrostatik yang dihitung adalah dengan menggunakan plot permukaan. Dengan memvisualisasikan potensi elektrostatik melalui plot permukaan, kita dapat mengenal pasti tapak aktif pada molekul yang berkemungkinan menjadi tempat serangan oleh nukleofil atau elektrofil.

Perisian Gaussian 09 telah digunakan dalam semua pengiraan DFT termasuk proses pengoptimuman geometri, pengiraan fungsi gelombang dan juga sifat elektron yang lain (Frisch et al. 2009). Perisian GaussView 6 pula digunakan untuk menyediakan fail input dan menganalisis secara visual data yang dihitung (Dennington, Keith & Millam 2016). Dalam analisis lokasi Mu yang mungkin dalam molekul, konsep tenaga relatif telah digunakan untuk menentukan pemeringkatan kestabilan tapak perangkap. Tapak dengan tenaga paling rendah telah dipilih untuk

menjadi penanda aras dan tenaga relatifnya ditetapkan kepada sifar. Semua tapak lain disenaraikan mengikut tenaga relatif mereka, iaitu dengan menolak tenaga penanda aras daripada jumlah tenaga tapak tersebut.

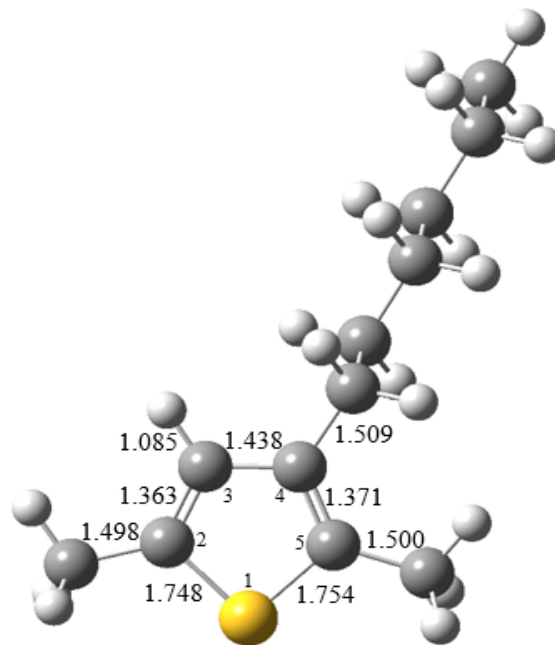
HASIL DAN PERBINCANGAN

SISTEM PERUMAH

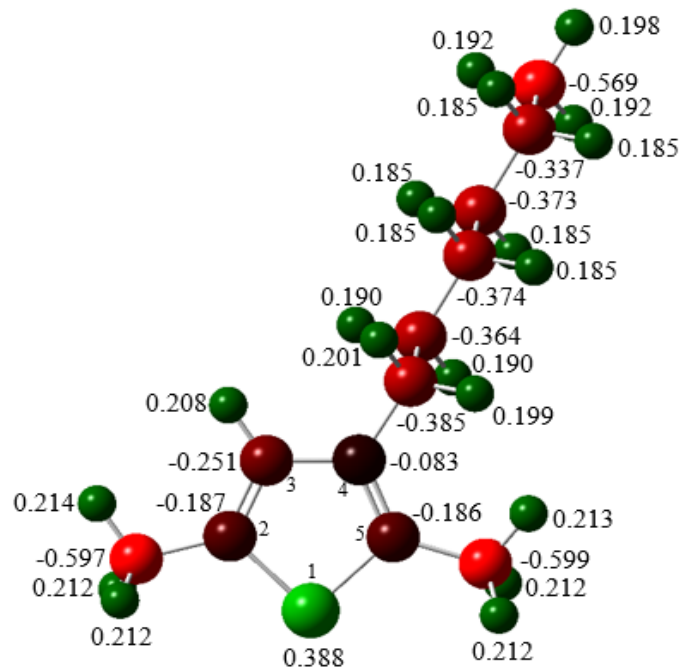
Sistem P3HT yang digunakan dalam kajian ini mengandungi 33 atom dengan 108 elektron. Jumlah fungsi asas untuk pengiraan pengoptimuman ialah 434 dan bilangan primitif gaussian ialah 662. Geometri P3HT yang telah dioptimumkan yang sepadan dengan konformasi dengan tenaga minimum ditunjukkan dalam Rajah 2. Gelang tiofena dalam geometri permulaan P3TH mempunyai ciri planar. Selepas prosedur pengoptimuman, gelang tiofena mengekalkan bentuk planarnya. Tidak terdapat perubahan ketara pada panjang ikatan dan sudut ikatan apabila struktur awal dibandingkan dengan struktur yang dioptimumkan. Jumlah tenaga yang dikira bagi struktur yang teroptimum ialah -23,610.731 eV.

Rajah 3 menunjukkan plot iso-permukaan bagi ketumpatan cas untuk P3HT yang menunjukkan taburan ketumpatan cas separa di keseluruhan sistem. Ketumpatan cas dikira menggunakan kaedah orbital ikatan semula jadi (NBO). Nilai untuk komponen penting sistem molekul juga ditunjukkan dalam Rajah 3. Karbon boleh mempunyai cas positif atau negatif bergantung kepada pengagihan elektron dalam molekul tersebut. Berdasarkan Rajah 3, semua atom karbon dalam P3TH bercas negatif dan nilai cas berada dalam julat daripada -0.599 hingga -0.083. Apabila karbon terikat kepada atom yang kurang elektronegatif seperti hidrogen, elektron cenderung untuk tertarik ke arah karbon, menyebabkan karbon mempunyai cas negatif. Semua atom hidrogen (0.185 hingga 0.214) dan atom sulfur (0.388) bercas positif. Dalam P3HT, sulfur atom adalah sebahagian daripada unit tiofena yang terdapat dua ikatan berganda. Kedua ikatan berganda tersebut melibatkan dua atom karbon yang terletak bersebelahan atom sulfur. Ikatan berganda dalam sistem konjugasi seperti P3TH menyebabkan ketumpatan elektron ditarik jauh daripada atom sulfur kerana pengagihan keseluruhan elektron. Oleh itu, sulfur menunjukkan cas positif kerana kekurangan relatif ketumpatan elektron.

Rajah 4 menunjukkan peta plot permukaan potensi elektrostatik molekul yang dihitung daripada jumlah ketumpatan P3HT. Kepekatan elektron pada permukaan potensi elektrostatik molekul ditunjukkan oleh warna yang berbeza. Kawasan merah adalah kawasan dengan potensi elektrostatik paling negatif di mana kebanyakan elektron berada, manakala kawasan potensi elektrostatik paling positif muncul dalam warna biru. Kawasan hijau dan kuning mewakili potensi perantara. Nilai potensi dalam



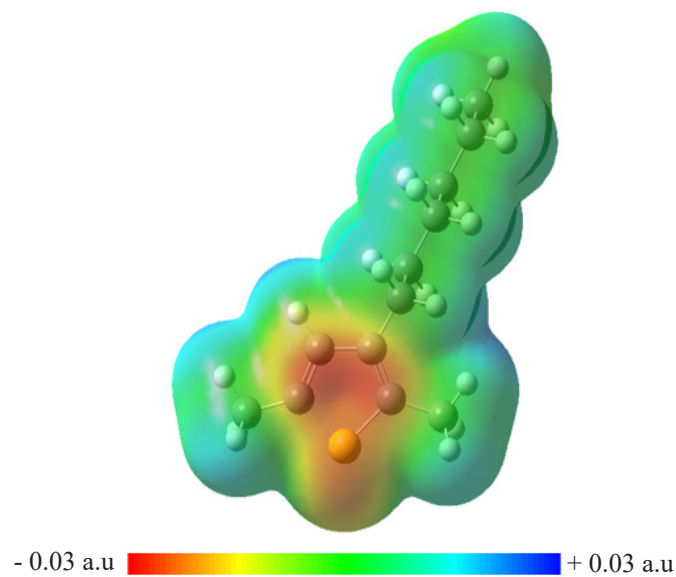
RAJAH 2. Struktur P3HT yang telah dioptimumkan menggunakan B3LYP/6-311++G(d,p). Warna kuning mewakili atom sulfur; kelabu: karbon, dan putih: hidrogen



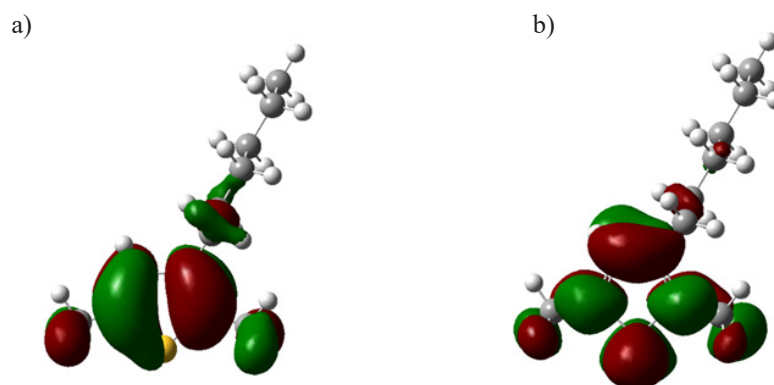
RAJAH 3. Taburan dan nilai ketumpatan cas P3HT menggunakan analisis populasi NBO. Julat warna ditetapkan kepada +0.600 hingga -0.600

molekul ini berjulat dari -0.030 a.u. (merah) kepada +0.030 a.u. (biru). Nilai potensi elektrostatik yang paling negatif terdapat pada satah molekul yang dikaitkan dengan gelang aromatik lima anggota. Kawasan ini adalah bahagian paling negatif yang banyak elektron. Elektrofil akan lebih tertarik kepada rantau gelang tiofena yang mengandungi empat atom carbon yang berpotensi menjadi tapak perangkap Mu. Di kawasan selain daripada rantau gelang, potensi elektrostatik adalah neutral atau positif.

Plot permukaan orbital molekul perbatasan P3HT ditunjukkan dalam Rajah 5. Pada plot ini, tanda positif dan negatif fungsi gelombang diwakili oleh warna merah dan hijau masing-masing. Perbezaan iso-permukaan orbital molekul terhuni tertinggi (HOMO) dan orbital molekul tak-terhuni terendah (LUMO) merupakan salah satu parameter penting yang dipertimbangkan dalam kajian ini untuk memahami perubahan dalam taburan HOMO-LUMO terutamanya apabila perumah diimplan dengan



RAJAH 4. Peta plot permukaan potensi elektrostatik molekul untuk P3HT. Iso-nilai peta ketumpatan elektron adalah 0.0010. Warna biru menunjukkan rantau yang positif manakala merah untuk rantau negatif

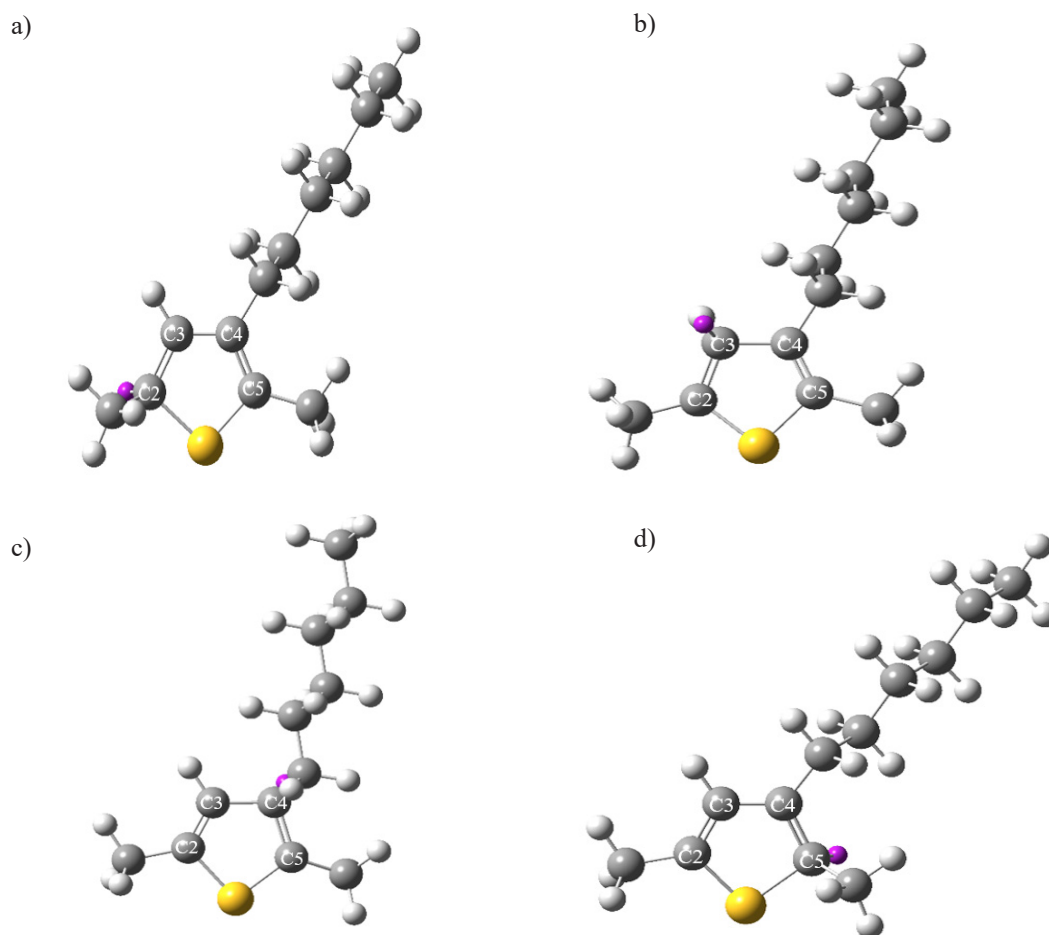


RAJAH 5. Plot permukaan a) HOMO dan b) LUMO. Nilai iso-permukaan untuk plot tersebut adalah $\sqrt{e^-/au^3}$

SISTEM TERMUONAT

Mu boleh menjadi aduk kepada atom dengan pusat tak tepu seperti ikatan berganda. Ada dua ikatan berganda dalam P3HT. Dengan merujuk kepada Rajah 2, terdapat satu atom karbon tak tepu sekunder (C3) dan tiga atom karbon tak tepu tertier (C2, C4 & C5). Dalam penyelidikan ini, semua tapak yang mungkin menjadi tempat dimana Mu terperangkap telah dikaji. Rajah 6 menunjukkan geometri yang dioptimumkan bagi P3HT termuonat dengan Mu di tapak perangkap yang berbeza. Dalam molekul tertentu yang mempunyai gelang aromatik seperti bes DNA, kehadiran Mu yang terperangkap di tapak sekitar gelang aromatik boleh menyebabkan berlakunya herotan kepada struktur asal gelang aromatik (Zaharim et al. 2021b). Oleh kerana P3HT mempunyai gelang aromatik dan tapak perangkap Mu yang stabil mungkin berada di sekitar gelang aromatik tersebut, analisis terhadap struktur sistem termuonat yang telah dioptimumkan dijalankan. Ini adalah untuk mengkaji sama ada kehadiran Mu akan menyebabkan sebarang perubahan besar kepada struktur sekitarnya.

Di kedudukan 2 pada gelang tiofena, terdapat kumpulan CH_3 (metil). Dalam sistem hos, atom karbon kumpulan CH_3 dan gelang tiofena terletak dalam satu satah yang sama. Kumpulan CH_3 membengkok keluar sebanyak 56° dari kedudukan asal apabila Mu terperangkap di C2, sambil mengekalkan geometri planar gelang tiofena. Terdapat satu lagi kumpulan CH_3 di kedudukan 5 pada gelang tiofena. Perubahan kepada kedudukan CH_3 juga dapat dilihat apabila Mu terperangkap di C5 dengan kumpulan CH_3 membengkok keluar sebanyak 58° dari kedudukan asal. Untuk tapak C3, atom hidrogen yang terletak di kedudukan 3 bergerak keluar dari satah molekul sehingga ia membentuk sudut 58° dengan satah gelang tiofena apabila ada kehadiran Mu. Terdapat rantai sisi heksil yang terikat pada atom karbon keempat di dalam gelang tiofena. Dalam geometri asal, atom karbon daripada rantai sisi heksil berada pada satah yang sama dengan gelang tiofena. Penambahan Mu di C4 menyebabkan rantai sisi heksil berpindah ke kedudukan baharu. Pada kedudukan baharu, atom karbon daripada rantai sisi heksil yang terikat pada karbon di gelang tiofena membentuk sudut 58° dengan satah molekul.

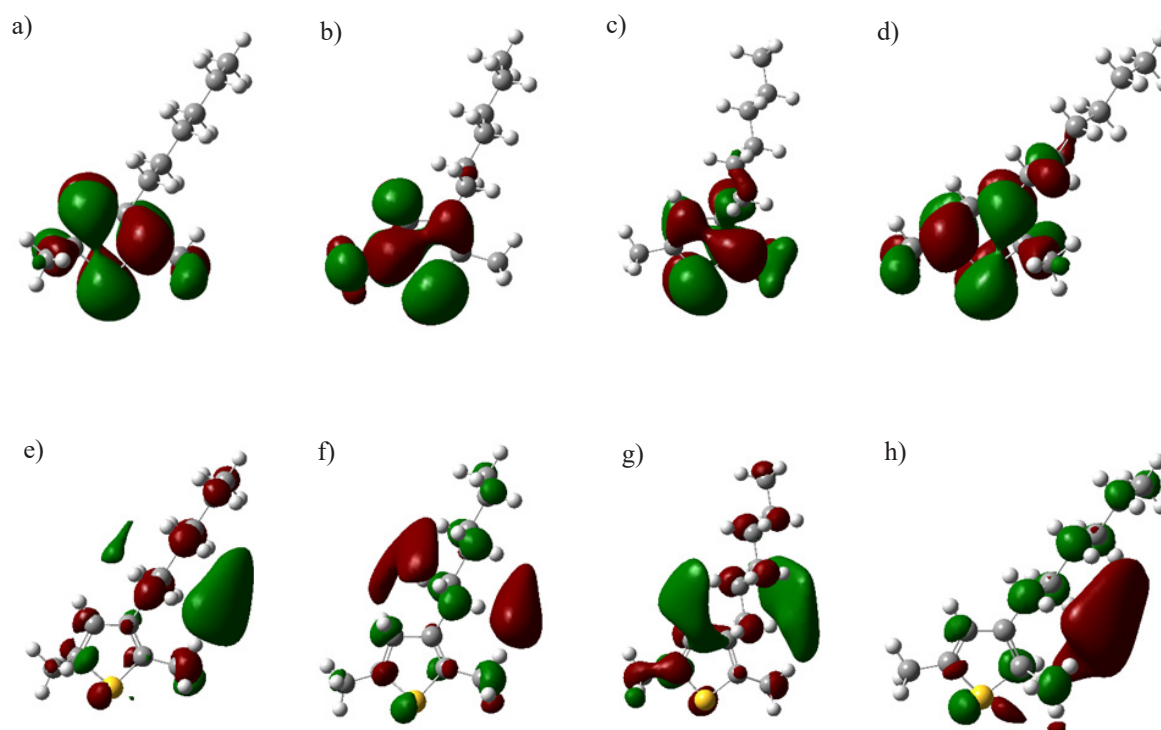


RAJAH 6. Geometri teroptimimum untuk sistem P3HT termuonat. Mu (warna ungu) terperangkap di (a) C2, (b) C3, (c) C4 dan (d) C5

Rajah 7 menunjukkan permukaan orbital molekul HOMO dan LUMO bagi sistem termuonut. Apabila sistem perumah diimplan dengan satu Mu di C2 (Rajah 7 (a)) permukaan HOMO menjadi lebih tertumpu kepada rantau di sekitar gelang tiofena. Keadaan yang disebaliknya pula berlaku pada LUMO (Rajah 7 (e)) dengan permukaan orbital molekul menjadi terserak ke arah ekor heksil. Ciri HOMO dan LUMO yang sama juga berlaku apabila Mu berada di tiga tapak yang lain iaitu C3, C4 dan C5 (Rajah 7(b) – 7(d) dan Rajah 7(f) – 7(h)). Kesan kehadiran Mu terhadap corak HOMO dan LUMO menunjukkan perubahan ciri orbital atom yang menjadi penyumbang utama di dalam HOMO dan LUMO untuk menghasilkan keadaan elektron dengan jumlah tenaga yang minimum.

Dalam analisis lokasi Mu yang berpotensi dalam molekul, konsep tenaga relatif telah digunakan untuk menentukan pemeringkatan kestabilan tapak perangkap. Jadual 1 memberikan intipati penemuan utama kajian pengiraan di tapak perangkap Mu dan interaksi hiperhalus muon dalam P3HT. Data tersebut disusun dengan susunan menaik tenaga relatif. Seperti yang disenaraikan dalam Jadual 1, susunan tapak Mu yang stabil dalam P3HT yang

dikaji menggunakan set asas 6-311++G(d,p) ialah: $C5 < C2 < C3 < C4$. Tapak C5 Mu ialah tapak tenaga terendah dengan jumlah tenaga $-23,616.313$ eV. Seterusnya, C2 adalah tapak kedua stabil yang mempunyai tenaga relatif sebanyak 0.037 eV. Tenaga relatif untuk C3 dan C4 ialah 0.456 dan 0.531 eV. Selain tenaga relatif, faktor lain seperti geometri dan nilai orde ikatan antara Mu dan atom yang Mu terperangkap juga memberi maklumat mengenai kestabilan Mu. Nilai orde ikatan Mu yang terperangkap di tapak berlainan berubah daripada 0.864 hingga 0.889 . Ini adalah satu petunjuk bahawa kestabilan Mu bergantung kepada tapak perangkap. Nilai orde ikatan Mu yang terperangkap di tapak C5 dan C2 adalah paling tinggi jika dibandingkan dengan yang lain. Hal ini menyokong bahawa tapak C5 dan C2 adalah antara tapak Mu yang stabil di dalam P3TH kerana ikatannya lebih kuat berbanding C3 dan C4. Jarak ikatan yang dihitung antara Mu dan atom tapak perangkap adalah dalam julat 1.070 hingga 1.109 Å. Secara keseluruhan, gabungan faktor elektronik, geometri dan interaksi antara atom menyumbang kepada kestabilan C5 sebagai tapak penjerapan muon yang paling stabil dalam molekul P3HT.



RAJAH 7. Plot permukaan HOMO bagi a) C2, b) C3, c) C4 dan d) C5, serta LUMO bagi e) C2, f) C3, g) C4 dan h) C5. Nilai iso-permukaan untuk plot tersebut adalah $\sqrt{e^-/au^3}$

JADUAL 1. Penemuan utama berkaitan tapak perangkap Mu dan interaksi hiperhalus Mu di dalam P3HT. Tapak Mu disenaraikan dalam susunan menaik tenaga relatif seperti yang diberikan dalam lajur kedua. Tenaga relatif dikira dengan menolak tenaga tapak tertentu dengan tenaga tapak C5, iaitu tapak dengan tenaga yang paling rendah

Tapak Mu	Tenaga relatif (eV)	Jarak ikatan (Å)	Orde ikatan	Cas pada tapak perangkap Mu (a.u)	Cas Mu (a.u)	HFCC (MHz)
C5	0.000	1.070	0.889	-0.334	0.211	267.4
C2	0.037	1.097	0.889	-0.343	0.211	293.8
C3	0.456	1.109	0.877	-0.449	0.206	451.6
C4	0.531	1.109	0.864	-0.294	0.202	385.7

Cas atom dianalisis untuk mengkaji pemindahan cas dalam sistem termuonut. Penambahan Mu pada P3HT menyebabkan cas atom karbon yang terikat dengan Mu menjadi lebih negatif. Pengurangan cas atom berbeza-beza untuk tapak perangkap yang berlainan. Perbezaan besar diperhatikan apabila Mu terikat pada atom C4. Cas pada atom C4 dalam sistem P3HT termuonut telah berkurang kepada -0.295 a.u daripada -0.083 a.u. Cas Mu dalam radikal termuonut yang berlainan berubah dari 0.202 hingga 0.211. Nilai cas atom ini adalah kecil dan menunjukkan bahawa ia adalah keadaan Mu paramagnet dan bukan keadaan diamagnet. HFCC adalah parameter yang mengukur kekuatan interaksi antara momen magnetik muon dan elektron sekelilingnya. Bagi P3HT, nilai Mu HFCC yang dikira semuanya adalah positif. Ini menunjukkan bahawa tiada kesan polarisasi tukar ganti elektron s Mu yang boleh menyebabkan nilai HFCC menjadi negatif. Nilai HFCC yang dihitung untuk Mu pada C5, C2, C3 dan C4 masing-masing ialah 267.4, 293.8, 451.6 dan 385.7 MHz.

KESIMPULAN

Kajian DFT ini menunjukkan bahawa tapak C5 adalah yang paling stabil untuk memerangkap muon yang diimplan ke dalam P3HT. Tapak C2 juga mempunyai nilai tenaga yang sangat hampir dengan C5. Walaupun kedua-dua tapak ini mempunyai nilai tenaga yang hampir sama, namun nilai HFCC muon kedua-dua tapak itu berbeza sebanyak 10%. Ini menunjukkan bahawa suasana taburan spin elektron di kedua-dua tapak tersebut adalah agak berbeza dan ini mempengaruhi nilai kebarangkalian ketumpatan spin elektron tidak berpasangan pada kedudukan muon. Tapak C3 dan C4 pula mempunyai nilai tenaga yang lebih tinggi, sekitar 0.5 eV. Nilai HFCC muon pada C3 dan C4 juga adalah lebih tinggi daripada nilai-nilai pada C5 dan C2. Ini adalah petanda bahawa taburan tempatan spin elektron

adalah jauh berbeza. Seandainya muon boleh terperangkap pada keempat-empat tapak ini, tiada pertindihan junaman resonan pada spektrum ALC- μ SR akan berlaku.

RUJUKAN

- Ahmad, Z., Awais, M., Najeeb, M.A., Shakoor, R.A. & Touati, F. 2017. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT), poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) as energy harvesting materials. In *Smart Polymer Nanocomposites*, edited by Ponnamm, D., Sadasivuni, K., Cabibihan, J.J. & Al-Maadeed, M.A. *Springer*. hlm. 95-118.
- Bahtiar, A., Safriani, L., Aprilia, A., Risdiana, R., Harsojo, H., Triwikantoro, T., Darminto, D., Nugroho, A.A., Guo, H., Kawasaki, I. & Watanabe, I. 2015. Study of charge carrier dynamics of P3HT:PCBM blend for active material solar cell using muon spin relation. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ. hlm. 168-173.
- Becke, A.D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* 98(7): 5648-5652.
- Brodovitch, J.C., Addison-Jones, B., Ghandi, K., McKenzie, I., Percival, P.W. & Schüth, J. 2003. Free radicals formed by H (Mu) addition to fluoranthene. *Canadian Journal of Chemistry* 81(1): 1-6.
- Dennington, R.D.I.I., Keith, T.A. & Millam, J.M. 2016. *GaussView*, version 6.0. 16. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. & Fox, D.J. 2009. *Gaussian 09 Software*. Wallingford: Gaussian Inc.
- Hermosilla, L., Calle, P., García De La Vega, J.M. & Sieiro, C. 2005. Density functional theory predictions of isotropic hyperfine coupling constants. *The Journal of Physical Chemistry A* 109(6): 1114-1124.
- Jamaludin, A., Zaharim, W.N., Sulaiman, S., Rozak, H., Sin, A.L. & Watanabe, I. 2022. Density functional theory investigation of muon hyperfine interaction in guanine–cytosine double-strand DNA. *Journal of the Physical Society of Japan* 91(2): 024301.
- James, B. & Frisch, A. 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2nd ed. Pittsburgh: Gaussian, Inc.
- Kilina, S., Tretiak, S., Yarotski, D.A., Zhu, J.X., Modine, N., Taylor, A. & Balatsky, A.V. 2007. Electronic properties of DNA base molecules adsorbed on a metallic surface. *The Journal of Physical Chemistry C* 111(39): 14541-14551.
- Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B.A., Thiessen, P.A., Yu, B. & Zaslavsky, L. 2023. PubChem 2023 update. *Nucleic Acids Research* 51(D1): D1373-D1380.
- Lee, C., Yang, W. & Parr, R.G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* 37(2): 785-789.
- McKenzie, I. 2019. Hydrogen-atom addition to nucleobases in the solid state: Characterization of the corresponding muoniated radicals using μ SR. *The Journal of Physical Chemistry B* 123(21): 4540-4549.
- Mohd-Tajudin, S.S., Zaharim, W.N., Shukri, S., Ahmad, S.N.A., Hasan-Baseri, D.F., Sin, A.L., Risdiana, R., Safriani, L. & Watanabe, I. 2023. Functional effect in density functional theory calculation of Au₂₃(SR)₁₆ nanocluster. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 37: 65-70.
- Möller, J.S., Bonfà, P., Ceresoli, D., Bernardini, F., Blundell, S.J., Lancaster, T., De Renzi, R., Marzari, N., Watanabe, I., Sulaiman, S. & Mohamed-Ibrahim, M.I. 2013. Playing quantum hide-and-seek with the muon: Localizing muon stopping sites. *Physica Scripta* 88(6): 068510.
- Percival, P.W., Addison-Jones, B., Brodovitch, J.C., Ghandi, K. & Schüth, J. 1999. Free radicals formed by H (Mu) addition to pyrene. *Canadian Journal of Chemistry* 77(3): 326-32.
- Poirier, R., Kari, R. & Csizmadia, I.G. 1985. *Handbook of Gaussian basis sets: A Compendium of Ab-initio Molecular Orbital Calculations*. Volume 24. Elsevier.
- Rengifo, E. & Murillo, G. 2012. DFT-based investigation of the electronic structure of a double-stranded AC B-DNA dim. *Revista de Ciencias* 16: 117-122.
- Riveli, N. & Risdiana, R. 2021. Study on the diffusion rate of the charge carrier transport in regio-random and regio-regular P3HT. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ. hlm. 204-209.
- Riveli, N., Adiperdana, B., Safriani, L., Suroto, B.J., Noviyanti, A.R., Mohammad, I.H., Rahayu, I., Manawan, M., Saragi, T. & Risdiana, R. 2019. Study on the diffusion rate of the charge carrier transport in regio-random P3HT. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ. hlm. 471-475.
- Roduner, E. 2012. *The Positive Muon as a Probe in Free Radical Chemistry: Potential and Limitations of the μ SR Techniques*. Heidelberg: Springer Berlin.
- Safriani, L., Risdiana, R., Bahtiar, A., Aprilia, A., Kawasaki, I. & Watanabe, I. 2015. μ SR study of charge carrier motion in active layer P3HT:ZnO:PCBM hybrid solar cells. *Materials Science Forum* 827: 131-134.
- Sahoo, N., Sulaiman, S., Mishra, K.C. & Das, T.P. 1989. Theory of structure and hyperfine properties of anomalous muonium in elemental semiconductors: Diamond, silicon, and germanium. *Physical Review B* 39(18): 13389.
- Sulaiman, S. 1992. First principles investigation of electronic structures and hyperfine properties of semiconductors and high-Tc superconductors. PhD Thesis. Albany: State University of New York at Albany (Unpublished).
- Tomberg, A. 2013. *Gaussian 09W Tutorial. An Introduction to Computational Chemistry using G09W and Avogadro Software*. hlm. 1-36. <https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian%20tutorial.pdf>
- Tremel, K. & Ludwigs, S. 2014. Morphology of P3HT in thin films in relation to optical and electrical properties. In *P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices. Advances in Polymer Science*. Vol 265, edited by Ludwigs, S. Heidelberg: Springer Berlin. hlm. 39-82.

- Weinhold, F., Landis, C.R. & Glendening, E.D. 2016. What is NBO analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry* 35(3): 399-440.
- Weltner, W. 1989. *Magnetic Atoms and Molecules*. New York: Dover Publication.
- Yu, D., Percival, P.W., Brodovitch, J.C., Leung, S.K., Kiefl, R.F., Venkateswaran, K. & Cox, S.F. 1990. Structure and intramolecular motion of muonium-substituted cyclohexadienyl radicals. *Chemical Physics* 142(2): 229-236.
- Zaharim, W.N., Sulaiman, S., Jamaludin, A., Rozak, H. & Watanabe, I. 2024. Density functional theory investigation of electronic structure and muon hyperfine interaction in isolated adenine and thymine. *Interactions* 245(1): 47.
- Zaharim, W.N., Ahmad, S.N., Sulaiman, S., Rozak, H., Hasan Baseri, D.F., Mohamad Rosli, N.A., Mohd-Tajudin, S.S., Ang, L.S. & Watanabe, I. 2021a. Density functional theory study of 12mer single-strand guanine oligomer and associated muon hyperfine interaction. *ACS Omega* 6(44): 29641-29650.
- Zaharim, W.N., Rozak, H., Sulaiman, S., Ahmad, S.N.A., Baseri, D.F.H., Mohd-Tajudin, S.S., Sin, A.L. & Watanabe, I. 2021b. Density functional theory investigation of hyperfine interaction in DNA nucleobase and nucleotide muoniated radicals. *Journal of the Physical Society of Japan* 90(4): 044301.
- Zaharim, W.N., Shukri, S., Mohd Tajudin, S.S., Abu Bakar, S.N., Ismail, N.E., Rozak, H. & Watanabe, I. 2020. Basis set effects in density functional theory calculation of muoniated cytosine nucleobase. *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publ. hlm. 282-287.
- Zaharim, W.N., Shukri, S., Bakar, S.N.A., Ismail, N.E., Rozak, H. & Watanabe, I. 2019. The effects of split valence basis sets on muon hyperfine interaction in guanine nucleobase and nucleotide structures. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ. hlm. 222-228.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: