

In Silico Analysis of Nonlinear Optics Response Property of Several Organic Chromophore Compounds with Semiempirical Method

ALIF JUM'AN, IQMAL TAHIR, AND RIA ARMUNANTO

Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University Jogjakarta, Sekip Utara 55281, Indonesia

ABSTRACT : Analysis of NLO (Nonlinear Optics) response property has been done on several organic chromophore compounds by mean of semiempirical method. DMABN (4-*N,N*-dimetilamino-benzonitril), PRODAN (6-propionil-2-dimetyl amino naphtalen), DMA-DPPQ (4-(4-*N,N*-dimetilamino-phenil)-1-3-dphenil-pirazolo[3,4-*b*] quinolin) substituted and its derivatives were used for NLO model compounds. A geometry optimization using semiempirical method at the AM1 level of theory was performed on the model compounds to obtain the best geometrical conformations. Their electronic transition spectra were calculated by ZINDO/s. Analysis of maximum λ absorptions, HOMO-LUMO energy differences and rotation angle of amina groups was carried out. The results showed that the optimized model compounds are UV-C actives (100-290 nm), except DMA-1NO₂DPPQ has an UV-B active (298.10 nm). Hyperpolarizability of the model compounds increases by decreasing of the HOMO-LUMO energy difference. DMA-3-NO₂DPPQ compound has been proposed as a high NLO response candidate among the others.

KEYWORD : molecular modeling, nonlinear optics, electronic transition, hyperpolarizability, chromophore.

E-MAIL : alifjuman@yahoo.com

1 PENDAHULUAN

Abad 20 dikenal sebagai abad elektronik dimana dimensi teknologi sangat tergantung pada elektron, namun kejayaan teknologi elektronik diperkirakan akan digeser oleh teknologi fotonik (cahaya), dimensi yang jauh lebih kecil daripada elektron. Teknologi optoelektronik dan fotonik membutuhkan bahan yang memiliki kromofor dan sifat optik dengan respon optik nonlinear atau *Nonlinear Optics* (NLO) yang ditingkatkan. Bahan tersebut secara luas sedang diteliti terutama dalam sains bahan. Pengaruh NLO merupakan hal yang paling penting untuk pemrosesan, transmisi dan penyimpanan data optik, untuk pemrosesan gambar dan video supercepat, serta pembuatan sistem yang membutuhkan bahan berkualitas tinggi pada bidang komunikasi dan komputasi.

Optik nonlinear adalah cabang dari optik yang menjelaskan sifat-sifat cahaya pada media nonlinear, yakni yang memiliki respon polarisasi **P**, non linear terhadap medan elektrik **E** cahaya. Senyawa optik nonlinear erat kaitannya dengan senyawa yang berkromofor dan fotokimia. Untuk mendapatkan senyawa NLO bernilai tinggi, maka kromofor harus memiliki momen dwikutub transisi besar, memiliki perbedaan momen dwikutub besar antara keadaan tereksitasi dengan keadaan dasar, sehingga memperkenankan keadaan tereksitasi dengan sifat transfer muatan tinggi, tidak mempunyai pusat simetri, memiliki perbedaan energi yang kecil antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi, memiliki sifat transparan dalam ambang batas emisi tertentu, mempunyai stabilitas foton dan termal yang tinggi dan bersistem elektron π yang terkonjugasi secara *push-pull* [1].

Dengan menggunakan perhitungan kimia komputasi yang menerapkan perhitungan mekanika kuantum, maka beberapa sifat tersebut dapat dipelajari. Perhitungan komputasi tersebut terdiri dari metode *ab initio* dan metode penyederhanaannya yakni metode semiempirik. Berdasarkan hasil komputasi ini akan dapat diperoleh besaran-besaran momen dwikutub baik untuk keadaan dasar maupun tereksitasi, besaran energi, konformasi geometri dan sifat elektronik lain.

Contoh pengembangan teknologi NLO adalah penemuan Hyper CDROM yang mampu menyimpan lebih dari 10.000 Gigabit (10 Terabit). Ukuran data sebesar ini menyamai kira-kira 10 juta buku berformat standar. Secara teoritis, alat ini dapat dikembangkan sampai 1.000 Terabit (1 Petabit) dan data yang tersimpan dapat dibaca sampai berumur 5.000 tahun [2]. Penelitian lain yang telah dilakukan terhadap berbagai turunan *perylene*, menunjukkan bahwa turunan senyawa ini dapat digunakan sebagai bahan prosesor dengan kecepatan frekuensi yang dapat mencapai 500.000 GHz. Prosesor ini bekerja dengan cahaya atau dikenal dengan komputer optik [3].

Kebutuhan komputasi akan digunakan untuk menentukan energi dasar besaran turunannya untuk setiap keadaan geometri senyawa yang dioptimasi. Perhitungan energi molekul ditentukan dengan persamaan Schrodinger, selanjutnya akan dapat dilakukan tahapan komputasi guna diperoleh data transisi elektronik pada senyawa serta besaran hiperpolarisabilitas senyawa (β). Besaran β merujuk pada persamaan dari referensi [4]:

$$P = \underbrace{\alpha E}_{\text{linear}} + \underbrace{\beta E^2 + \gamma E^3 + \dots}_{\text{nonlinear}} \quad (1)$$

dimana α =polarisabilitas linear, β =hiperpolarisabilitas pertama, γ =hiperpolarisabilitas kedua. Nilai β dapat dihitung dengan persamaan :

$$\beta = \frac{\Delta\mu \mu_{eg}^2}{\omega_1^2} \quad (2)$$

dimana $\Delta\mu$ adalah beda momen dwikutub antara keadaan dasar dan tereksitasi, μ_{eg} adalah momen dwikutub transisi dan ω_1 adalah frekuensi resonansi antara keadaan dasar dan tereksitasi. Sifat NLO senyawa dapat diketahui dari analisis nilai-nilai parameter yang diperoleh.

Penelitian ini bertujuan untuk menerapkan metode kimia komputasi pada analisis sifat-sifat NLO tinggi berdasarkan aktivitas spektra transisi elektronik dan selisih energi HOMO-LUMO beberapa model molekul senyawa kromofor organik, yakni DMABN(4-N,N-dimetilamino-benzonitril), PRODAN(6-propionil-2-dimetilaminonaftalena), DMA-DPPQ(4-(4-N,N-dimetilamino-fenil)-1-3-difenil-pirazolo[3,4-b]quinolina) tersubstitusi dan beberapa turunannya secara teoritis dengan menggunakan perhitungan kimia komputasi. Metode kimia komputasi yang digunakan adalah semiempiris AM1 dan ZINDO/s. Kemudian hasil yang diperoleh akan dibandingkan dengan sifat NLO berdasarkan data hiperpolarisabilitas tingkat pertama yang telah ditemukan.

2 METODE PENELITIAN

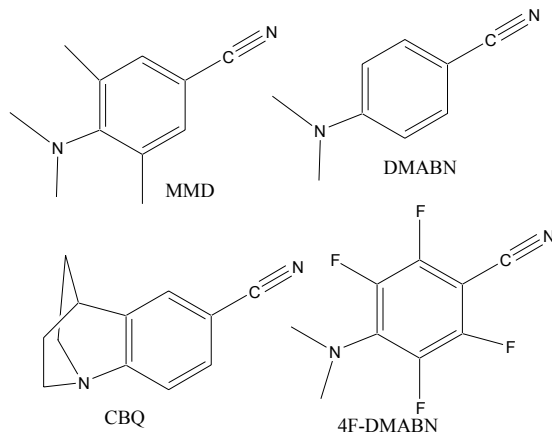
Semua proses penelitian ini dilakukan dengan menggunakan perangkat komputasi di Pusat Komputasi Kimia Indonesia-Austria (PKKIA) FMIPA UGM Jogjakarta. Software komputasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah *HyperChem*TM 6.0.

2.1 Obyek penelitian

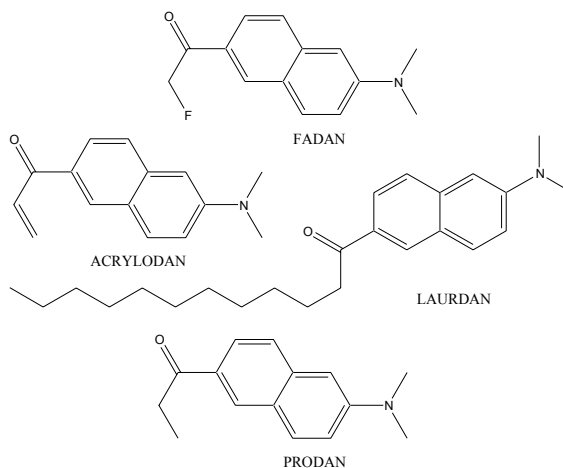
Senyawa yang dikaji terdiri dari senyawa-senyawa berikut dengan struktur seperti yang disajikan pada gambar 1-3 :

1. 4-N,N-dimetilamino-benzonitril (DMABN)
2. 4-N,N-dimetilamino-2,3,5,6-tetrafluorobenzonitril (4F-DMABN)
3. 4-(dimetilamino)-3,5-dimetilbenzonitril (MMD)
4. 6-sianobenzoquinuklidina (CBQ)
5. 6-propionil-2-dimetilaminonaftalena (PRODAN)
6. 6-akrilolil-2-dimetilaminonaftalena (ACRYLODAN)

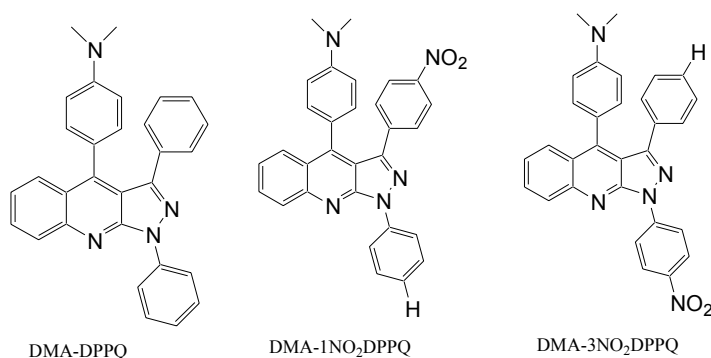
7. 6-lauroil-2-dimetilaminonaftalena/6-dodekanoil-2-dimetilaminonaftalena (LAURDAN)
8. 6-fluoroasetil-2-dimetilamino-naftalena (FADAN)
9. 4-(4-*N,N*-dimetilamino-fenil)-1-3-difenil-pirazolo[3,4-*b*]quinolina (DMA-DPPQ)
10. 4-(4-*N,N*-dimetilamino-fenil)-1-(4-nitrofenil)-3-fenil-pirazolo[3,4-*b*] quinolina (DMA-1-NO₂DPPQ)
11. 4-(4-*N,N*-dimetilamino-fenil)-1-fenil-3-(4-nitrofenil)-pirazolo[3,4-*b*] quinolina (DMA-3-NO₂DPPQ)



GAMBAR 1 : Struktur DMABN dan turunannya



GAMBAR 2 : Struktur PRODAN dan turunannya



GAMBAR 3 : Struktur DMA-DPPQ dan turunannya

2.2 Prosedur Penelitian

Untuk mempelajari sifat-sifat NLO beberapa model senyawa, dilakukan optimasi geometri terhadap model dengan metode AM1, kemudian dilakukan perhitungan panjang gelombang maksimum dan selisih energi orbital HOMO-LUMO serta transisi energi elektronik pada daerah UV-Vis melalui metode ZINDO/s.

Hasil data yang diperoleh kemudian dikaji dan dibandingkan dengan temuan Parusel *et al.* (2001) atas hiperpolarisabilitas dan sifat-sifat NLO dari beberapa model senyawa yang diteliti.

Tahap pemodelan meliputi langkah-langkah optimasi geometri dengan menggunakan metode semiempirik AM1, serta analisis transisi elektronik dengan metode ZINDO/s. Dari perhitungan tersebut dapat ditentukan selisih energi orbital HOMO-LUMO serta transisi elektronik. Pada analisis transisi energi elektronik ini dilakukan dengan batasan *singly excited-CI* dan hasil spektra dianalisis dengan fokus pada transisi pada daerah UV. Selain itu juga dilakukan analisis konformasi dengan variasi sudut torsi pada rantai samping model samping berkait dengan nilai hiperpolarisabilitas / respon NLO.

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Analisis Selisih Energi HOMO-LUMO

Semua model senyawa NLO, masing-masing terlebih dahulu dilakukan optimasi geometri dengan metode AM1 agar diperoleh struktur dengan energi terendah dan gaya-gaya atomik terkecil serta untuk menampilkan struktur model molekul sedemikian rupa sehingga mendekati struktur yang sebenarnya.

Pada tahap ini dilakukan perhitungan terhadap tingkatan energi orbital HOMO-LUMO dalam sistem molekul senyawa model pada keadaan elektronik dasar (*ground state*, S_0). Pada tabel 1 dapat diperlihatkan perbedaan tingkat energi di antara orbital HOMO-LUMO dalam sistem molekul struktur senyawa model. Senyawa NLO yang mempunyai selisih energi HOMO-LUMO yang lebih kecil berarti relatif lebih mudah mengalami eksitasi apabila disinari dengan radiasi yang sesuai.

TABEL 1 : Tingkat energi senyawa model berdasar perhitungan AM1

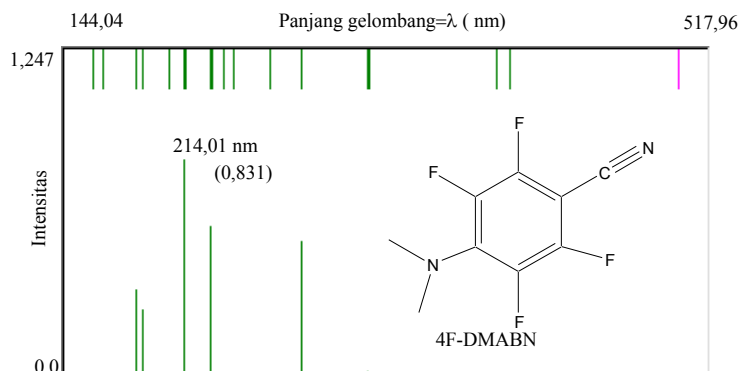
No	Senyawa	Transisi	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
1	DMABN	27-30	-9,464	0,492	9,956
2	4F-DMABN	39-42	-9,811	-0,760	9,051
3	MMD	33-36	-8,897	0,573	9,470
4	CBQ	34-36	-9,302	-0,143	9,159
5	PRODAN	44-46	-7,695	0,117	7,812
6	FADAN	44-46	-7,826	-0,049	7,777
7	LAURDAN	71-73	-7,671	0,151	7,822
8	ACRYLODAN	42-45	-8,362	0,107	8,469
9	DMA-DPPQ	80-85	-8,213	-0,072	8,141
10	DMA-1-NO ₂ DPPQ	94-97	-7,910	-0,551	7,359
11	DMA-3-NO ₂ DPPQ	95-97	-7,851	-0,467	7,384

Transisi yang dipilih dalam penelitian ini adalah transisi yang terjadi pada serapan maksimum gelombang UV yang terukur sebagaimana terlihat dalam Tabel 1. Tabel 1 juga memperlihatkan ketiga kelompok macam senyawa model utama mempunyai selisih energi HOMO-LUMO yang terkecil adalah untuk 4F-DMABN, FADAN dan DMA-3-NO₂DPPQ. Transisi yang berbeda untuk masing-masing senyawa model terjadi karena tingkatan, bentuk dan besar orbital yang berbeda-beda.

3.2 Analisis terhadap Transisi Elektronik dan Spektra UV

Senyawa model NLO memiliki kemampuan menyerap sinar UV pada panjang gelombang tertentu sebagai akibat dari adanya gugus-gugus fungsional yang dapat menghasilkan transisi elektronik yang besar energinya sesuai dengan rentang energi sinar UV. Tiap transisi memiliki intensitas yang berbeda dalam menyerap sinar UV dan yang menjadi acuan dari kemampuan senyawa NLO dalam menyerap sinar UV adalah panjang gelombang serapan sinar UV dengan intensitas terbesar atau biasa disebut sebagai panjang gelombang serapan maksimal.

Data yang dihasilkan merupakan data spektra elektronik berupa panjang gelombang dengan intensitas serapan pada daerah UV. Spektra elektronik yang dihasilkan pada perhitungan dengan metode kimia komputasi merupakan spektra diskontinyu, berupa pita-pita diskret yang menunjukkan intensitas serapan sinar akibat terjadinya eksitasi dari suatu struktur senyawa. Contoh struktur dan spektra hasil perhitungan senyawa model NLO 4F-DMABN telah ditunjukkan pada gambar 4.



GAMBAR 4 : Tampilan spektra 4F-DMABN hasil perhitungan ZINDO/s

Nilai variasi panjang gelombang dan intensitas ini disebabkan karena pengaruh jenis dan posisi gugus kromofor. Pada daerah UV-A (panjang gelombang 320-400 nm) semua senyawa model NLO mempunyai intensitas yang sangat kecil, berkisar antara 0,0001 sampai 0,0003 satuan. Serapan UV-B (panjang gelombang 290-320 nm) hanya terdapat untuk DMA-1NO2DPPQ, sedang serapan UV-C (panjang gelombang 100-290 nm) dipunyai oleh semua model dengan panjang gelombang dan intensitas yang bervariasi.

Transisi elektronik yang mungkin terjadi pada semua senyawa model NLO disebabkan oleh transisi dari orbital $\pi \rightarrow \pi^*$ atau $n \rightarrow \pi^*$. Transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$ disebabkan oleh gugus kromofor tidak jenuh (ikatan rangkap dua atau tiga) yang mempunyai orbital molekul π . Gugus kromofor yang menyebabkan terjadinya transisi $n \rightarrow \pi^*$ adalah gugus yang mempunyai elektron pada orbital molekul tak berikatan (n). Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ mempunyai energi lebih tinggi dari pada transisi $n \rightarrow \pi^*$, sehingga transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ mempunyai kisaran panjang gelombang yang lebih kecil (180-280 nm) dari pada kisaran transisi $n \rightarrow \pi^*$ (280-400 nm). Transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ tidak teramati pada daerah UV-Vis karena transisi ini mempunyai panjang gelombang kecil [5].

Transisi elektronik dari spektra UV yang dihasilkan ditampilkan dalam bentuk garis-garis vertikal (spektra diskontinyu) dengan rentang susunan panjang gelombang yang tertera di bagian atas *display*. Contoh spektra transisi elektronik hasil pengukuran secara semiempirik disajikan pada Gambar 4. Bentuk spektra garis dihasilkan karena senyawa yang dihitung berada dalam keadaan fase gas terisolasi sehingga transisi yang terhitung hanyalah transisi elektronik murni. Transisi elektronik berlaku secara terkuantumkan yakni dari satu lintasan tertentu ke lintasan yang lain

TABEL 2 : Data spektra elektronik beberapa senyawa model NLO hasil perhitungan metode semiempirik ZINDO/s

Senyawa	Jenis UV	Panjang gelombang serapan maks. (nm)	Intensitas
DMABN	C	186,35	0,690
4FDMABN	C	214,01	0,831
CBQ	C	200,21	1,168
MMD	C	199,25	0,848
PRODAN	C	237,62	1,361
LAURDAN	C	236,61	1,444
ACRYLODAN	C	219,92	1,227
FADAN	C	238,77	1,230

DMA-DPPQ	C	225,88	0,447
DMA-1NO ₂ DPPQ	B	297,84	0,621
DMA-3NO ₂ DPPQ	C	286,21	0,832

Tabel 2 memperlihatkan hasil perhitungan transisi elektronik dari senyawa model. Transisi yang terhitung merupakan keadaan elektronik tereksitasi singlet. Metode ZINDO/s mengkarakterisasikan transisi-transisi tersebut berdasarkan orbital terisi (*occupied*) dan tak terisi (*unoccupied*) yang menjelaskan konfigurasi utama dari keadaan-keadaan tereksitasi singlet. Sebagai contoh, transisi pada 4F-DMABN dengan $\lambda = 214,01$ nm dikarakterisasikan oleh transisi elektron dari orbital terisi (HOMO) 39 ke orbital tak terisi (LUMO) 42.

Apabila spesies senyawa model tereksitasi akibat serapan foton oleh elektron, maka secara teoritik spektra UV-Vis yang teramati ditimbulkan oleh transisi-transisi elektron orbital molekul $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \sigma^*$. Transisi elektron dari $\pi \rightarrow \pi^*$ ditimbulkan oleh promosi elektron-elektron π dari orbital molekul ikatan π ke orbital molekul anti ikatan π^* . Transisi elektron dari $n \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \sigma^*$ ditimbulkan oleh promosi elektron dari orbital molekul terisi non ikatan n ke orbital molekul anti ikatan π^* dan σ^* . Transisi ini timbul akibat adanya pasangan elektron bebas yang terikat pada orbital molekul non ikatan n dari heteroatom pada gugus auksokrom. Adapun transisi elektron $\sigma \rightarrow \sigma^*$ umumnya terjadi pada daerah di bawah 200 nm seperti pada DMABN dan kebanyakan turunannya. Keberadaan elektron pada orbital molekul yang mempunyai tingkat energi yang berbeda mengakibatkan panjang gelombang dari radiasi UV-Vis yang terserap akan berbeda pula. Transisi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ terjadi pada tingkat energi yang lebih tinggi dari pada transisi $n \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \sigma^*$, sehingga terjadi pada panjang gelombang yang lebih pendek dari susunan spektra yang teramati.

Tabel 2 memperlihatkan bahwa semua senyawa model NLO masuk dalam jenis UV tipe C, kecuali DMA-1-NO₂DPPQ (bertipe B). UV tipe C mempunyai rentang panjang gelombang 100-290 nm, sedang UV tipe B mempunyai rentang 290-320 nm [6]. Hal ini menunjukkan bahwa energi UV DMA-1-NO₂DPPQ yang diserap relatif lebih kecil dibanding model senyawa NLO yang lain.

3.4 Analisis Sifat NLO Senyawa Model

Semua model senyawa organik kromofor mempunyai sistem elektron π yang terkonjugasi secara *push-pull* dengan adanya bagian-bagian aromatis. Semua model juga tidak mempunyai pusat simetri, sehingga sudah memenuhi dua kriteria sebagai senyawa NLO bernilai tinggi.

Tabel 3 memperlihatkan adanya kesesuaian antara nilai hiperpolari-sabilitas (β) dari Parusel *et al.* (2001), sebagai parameter sifat NLO yang telah diselidiki, dengan selisih energi HOMO-LUMO dari masing-masing kelompok. Selisih energi HOMO-LUMO hampir tidak dipengaruhi oleh sudut rotasi gugus amino molekul untuk DMABN, dimana untuk perubahan variasi sudut rotasi (α) dari gugus dimetilamino dari 0° hingga 90°, selisih energinya tetap berkisar pada 10 eV. Padahal nilai hiperpolarisabilitasnya sangat bergantung pada sudut rotasi α tersebut.

Hiperpolarisabilitas DMABN bernilai maksimal pada rotasi α antara 50°-60° (gambar 5). Dengan melihat fenomena ini, maka 4F-DMABN yang mempunyai selisih energi HOMO-LUMO lebih kecil dari pada DMABN dan turunannya yang lain, dipastikan mempunyai nilai hiperpolarisabilitas yang paling tinggi untuk kelompok DMABN dan turunannya. Hal ini menunjukkan bahwa sifat respon NLO-nya yang tertinggi.

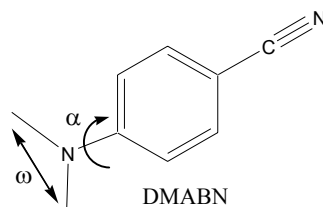
Keadaan dasar teroptimasi dari DMABN adalah planar ($\alpha=0,0^\circ$). Dengan adanya variasi sudut putar α sebesar 15° dari $\alpha = 0^\circ$ sampai $\alpha = 90^\circ$, maka dengan meningkatnya sudut putar, keadaan transfer muatan polar meningkatkan momen dwikutub dan energi terstabilisasi. Dalam keadaan transfer muatan, muatan ditransfer dari dimetilamino ke bagian benzonitril. Keadaan ini menjadi keadaan tereksitasi pertama untuk sudut putar yang besar. Momen dwikutub yang besar dapat menggambarkan nilai hiperpolarisabilitas yang besar.

Vibrasi inversi ω dari gugus dimetilamino merupakan satu signifikansi kecil bagi komponen hiperpolarisabilitas bagi DMABN maupun PRODAN [1]. Geometri teroptimasi keadaan dasar PRODAN adalah planar ($\alpha=0^\circ$) dengan satu gugus dimetilamino yang sedikit lebih piramid dibanding DMABN (gambar 6). Nilai hiperpolarisabilitas yang besar $30,3 \times 10^{-30}$ esu terhitung untuk PRODAN yang dipengaruhi oleh besarnya momen dwikutub. Harga β sedikit lebih besar ($31,4 \times 10^{-30}$ esu) untuk geometri planar.

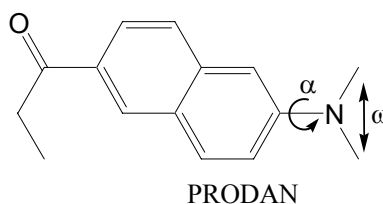
TABEL 3 : Nilai hiperpolarisabilitas (β)^a, Δ eV, dan λ_{maks} Model

No	Senyawa	Perlakuan	β^a ($\times 10^{-30}$ esu)	Δ eV	λ_{maks} (nm)	
1	DMABN	Optimasi				
			Fase gas	12,3	10,377	186,20
			$\alpha = 0^\circ$	15,3	10,015	186,44
			$\alpha = 15^\circ$	16,3	9,997	186,95
			$\alpha = 30^\circ$	18,0	10,565	187,57
			$\alpha = 45^\circ$	21,1	9,987	185,12
			$\alpha = 50^\circ$	21,8	9,987	185,87
			$\alpha = 55^\circ$	21,8	10,273	183,27
			$\alpha = 60^\circ$	20,8	9,987	184,89
			$\alpha = 75^\circ$	12,8	9,998	185,43
$\alpha = 90^\circ$	0,6	9,993	185,71			
	Dalam dietileter	Optimasi	16,4	-	-	
	Dalam dimetilsulfoksida	Optimasi	18,3	-	-	
2	PRODAN	Optimasi				
			Fase gas	30,3	8,601	237,60
			$\alpha = 0^\circ$	31,4	7,836	241,59
	Dalam p-dioksana	Optimasi	42,0	-	-	
3	DMA-DPPQ	Optimasi				
			Fase gas	7,4	7,418	284,10
			$\alpha = 0^\circ$	29,1	7,199	290,10
		$\alpha = 90^\circ$	10,0	4,626	720,48	
4	DMA-1-NO ₂ DPPQ	Optimasi	27,4	7,360	298,10	
5	DMA-3-NO ₂ DPPQ	Optimasi	96,1	7,383	286,10	

^aData diambil dari daftar pustaka [1]

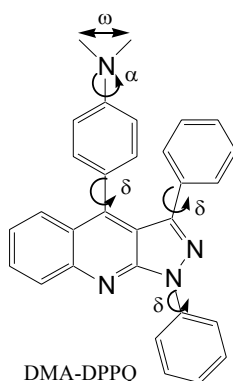


GAMBAR 5 : Bentuk sudut relaksasi pada DMABN



GAMBAR 6 : Bentuk sudut relaksasi pada PRODAN

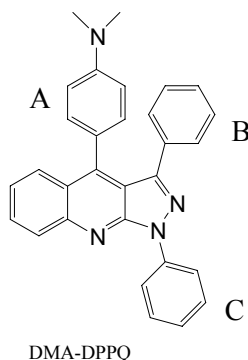
Berbeda dengan DMABN, selisih energi HOMO-LUMO DMA-DPPQ sangat berbeda untuk perubahan sudut rotasi α menjadi 90° , yakni dari 7,418 eV untuk yang teroptimasi, menjadi 4,626 eV untuk sudut α sebesar 90° , dimungkinkan kedua DMA-DPPQ yang tersubstitusi juga mengalami hal yang sama (gambar 7). Variasi sudut *wagging* (ω) dari bagian dimetilamino merubah hibridisasi dari sub-unit sp^2 amino dalam konformasi planar ke sp^3 sehingga disebut konformasi *wagged* (bengkok), yakni gugus amino dibengkokkan keluar dari bidang molekul. Rotasi α dari gugus dimetilamino dan rotasi σ bagian-bagian dimetilamino pada DMA-DPPQ dan DMA-NO₂DPPQ adalah mode-mode relaksasi intramolekular yang lebih relevan untuk modifikasi karakter transfer muatan keadaan tereksitasi [1]. Interaksi tumpukan orbital π - π antara dua tetangga cincin aromatis memainkan peran penting dalam transfer muatan dan sifat-sifat NLO molekul dengan sub-sistem aromatis tetangga.



GAMBAR 7 : Bentuk sudut relaksasi pada DMA-DPPQ

Geometri keadaan dasar teroptimasi DMA-DPPQ mempunyai sebuah gugus dimetilamino koplanar dengan cincin fenil ($\alpha=0^\circ$) dan sudut piramidalisasinya $\omega=18^\circ$. Nitrogen amino mempunyai hibridisasi yang mendekati sp^3 dan momen dwikutub 3,6 D dari DMA-DPPQ sangat dipengaruhi oleh nitrogen amino dan nitrogen aza. Semua gugus fenil A, B dan C (gambar 8) dirotasikan keluar dari bidang bagian hetero-aromatis. Sudut putar δ dari cincin A terhitung $69,3^\circ$, cincin fenil B berputar $43,4^\circ$ dengan orientasi paralel ke cincin A, sedang cincin fenil C berputar $46,8^\circ$ keluar dari bidang hetero-aromatik.

Hiperpolarisabilitas terhitung DMA-DPPQ relatif kecil hanya $7,4 \times 10^{-30}$ esu. Planarisasi gugus amino ($\alpha=0^\circ$ dan $\omega=0^\circ$) secara drastis merubah konjugasi *lone pair* amino dengan orbital-orbital π aromatis yang bagaimanapun juga meningkatkan kekuatan donor gugus dimetil anilino. Adanya kenaikan hiperpolarisabilitas menjadi $29,1 \times 10^{-30}$ esu disebabkan besarnya momen dwikutub.



GAMBAR 8 : Gugus fenil A, B dan C pada DMA-DPPQ

Gerakan membengkok (*wagging*) yang mempresentasikan sebuah relaksasi koordinat intermolekuler itu penting dalam DMA-DPPQ yang mana signifikan dalam meningkatkan sifat-sifat NLO DMA-DPPQ. Semua gerakan penurunan kekuatan donor gugus dimetil anilino, misal berputarnya gugus dimetil amino atau seluruh gugus dimetil anilino ke dalam geometri perpendikular, itu sedikit menaikkan. Terlihat harga hiperpolarisabilitas mencapai harga maksimal untuk $\alpha=0^\circ$ dan $\omega=0^\circ$, yaitu ketika gugus dimetil amino menjadi planar dan *lone pair* nitrogen terkonjugasi kuat dengan cincin fenil. Ini berhubungan dengan

kuatnya interaksi gugus donor elektron dimetil anilino dengan unit akseptor elektron. Hal ini sesuai dengan pernyataan bahwa respon NLO senyawa organik mungkin meningkat dengan men-*staggered*-kan gugus atau sub-unit donor dan akseptor [1]. Overlap orbital pada bagian-bagian aromatis yang tersusun hampir paralel dapat memfasilitasi pergeseran muatan elektronik sepanjang tumpukan.

Pada DMA-DPPQ dua bagian aromatis yakni dimetil anilino dan tiga gugus fenil tersusun miring dalam geometri teroptimasi dengan sudut relatif kecil, itu dimungkinkan terjadi karena hasil dari kesetimbangan antara orbital overlap dengan heterosiklik dan interaksi van der Waals antara cincin-cincin fenil. Bagian yang merupakan akseptor elektron primer dan tumpukan gugus fenil tetangga, diperkirakan tidak mempunyai pengaruh positif yang besar terhadap hiperpolarisabilitas DMA-DPPQ.

Substitusi DMA-DPPQ dengan gugus akseptor kuat NO₂ pada salah satu bagian cincin B dan C, masing-masing, (DMA-1NO₂-DPPQ dan DMA-3NO₂-DPPQ) tidak mengubah secara signifikan geometri keadaan dasar teroptimasi, tetapi momen dwikutub meningkat signifikan. Dengan demikian bisa dimengerti besarnya hiperpolarisabilitas $27,4 \times 10^{-30}$ esu yang terhitung untuk DMA-1NO₂-DPPQ. Kekuatan donor dapat dinaikkan oleh adanya planarisasi gugus dimetil-amino dengan kuantitas setara sebagaimana kekuatan akseptor ditingkatkan oleh penambahan unit nitro pada cincin fenil B. Unit ini juga bukan unit akseptor elektron primer dalam DMA-1-NO₂DPPQ. Hiperpolarisabilitas yang sangat besar $96,1 \times 10^{-30}$ esu didapat untuk DMA-3-NO₂DPPQ. Besarnya momen dwikutub 10,93 D merupakan suatu konsekuensi dari ciri transfer muatan, yang terutama terjadi antara unit-unit donor elektron primer, gugus donor dimetilamino (cincin A) dan akseptor elektron primer, gugus nitro fenil (cincin C).

Untuk semua model teroptimasi, terlihat semakin kecil selisih energinya maka sifat respon NLO makin tinggi. Tabel 3 menunjukkan DMA-3-NO₂DPPQ yang mempunyai nilai hiperpolarisabilitas tertinggi, mempunyai selisih energi HOMO-LUMO yang terkecil (7,383 eV) dibandingkan dengan yang lainnya. Tabel 3 juga memperlihatkan hubungan antara hiperpolarisabilitas dari sebagian senyawa model, sebagai parameter sifat NLO, dengan serapan λ_{maks} yang tidak begitu teratur. Sama seperti selisih energi HOMO-LUMO, serapan λ_{maks} untuk DMABN juga tidak begitu dipengaruhi oleh variasi sudut rotasi α , karena nilainya hanya berkisar pada 183-186 nm. Sebaliknya, pada DMA-DPPQ, perubahan sudut α sangat mempengaruhi serapan λ_{maks} yang ada. Pada $\alpha = 90^\circ$, λ_{maks} tercatat sebesar 720,48, artinya sudah mendekati dalam panjang gelombang inframerah, dan sudah jauh dari sifat-sifat NLO yang diharapkan. Begitu juga λ_{maks} DMA-1-NO₂DPPQ sudah melampaui batas radiasi UV-C, sehingga DMA-1-NO₂DPPQ kurang memiliki fotostabilitas daripada DMA-3-NO₂DPPQ. Dengan mengecualikan adanya variasi sudut rotasi α (hanya memperhitungkan molekul teroptimasi), dan model yang mempunyai λ_{maks} di luar tipe UV-C, maka data yang diperoleh itu dapat menunjukkan bahwa semakin panjang serapan λ_{maks} maka sifat respon NLO semakin tinggi.

4 KESIMPULAN

1. Penentuan sifat NLO senyawa model dapat dilakukan dengan bantuan kimia komputasi, memakai metode semiempirik ZINDO/S, yang sebelumnya dioptimasi dengan metode AM1, dengan menghitung selisih energi HOMO-LUMO dan transisi elektroniknya.
2. Semua senyawa model teroptimasi, aktif pada daerah panjang gelombang UV-C (100-290 nm), kecuali DMA-1-NO₂DPPQ yang termasuk dalam UV-B (298,10 nm).
3. Selisih energi HOMO-LUMO model yang relatif kompleks sangat dipengaruhi oleh perubahan sudut tersebut. Untuk semua model teroptimasi, semakin kecil selisih energinya, maka sifat respon NLO makin tinggi.
4. Senyawa model DMA-3-NO₂DPPQ dapat diajukan sebagai kandidat senyawa dengan sifat NLO yang tinggi dibanding senyawa-senyawa model yang lain.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] A.B.J., Parusel, R., Schamschule, and G., Kohler, *J. Mol. Struct.*, 544, 253-261 (2001).

- [2] E., Pavel, *Hyper CDROM : Three Dimensional Optical Memory with Flouresent Photosensitive Glass*, <http://www.dntb.ro/users/frdbuc/hyper-cdrom/hyper.htm>, (2003).
- [3] H., Langhals, 2003, *Component for Optical Computer in Pico-Technology*, <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/langhals/topics.html>, (2003).
- [4] H., Nerenz, W., Grahn, I., Dix, and J.G., Jones, *NLO-Phores With Bis(Phenylsulfonyl)ethenyl (BSE) Acceptor Groups*, <http://www.tu-bs.de/institute/org-chem/Grahn/research/bse.htm>, (2003).
- [5] H., Sastrohamidjojo, *Spektroskopi*, Edisi kedua, Liberty, Yogyakarta (1991).
- [6] D.R., Bickers, 2003, *Photosensitiviy*, <http://merck.praxis.md/>, 23 Oktober 2003