

# Sifat Optik Non Linier pada Molekul Terkonjugasi

Setianto<sup>1\*</sup>, K.M. Liu<sup>1</sup>, B.M. Wibawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Fisika, Universitas Padjadjaran Bandung

Jl. Raya Jatinangor KM 21, Sumedang 45363

E-mail: setianto@phys.unpad.ac.id

**Abstrak** – Material organik merupakan bahan yang sangat potensial untuk dikembangkan dalam berbagai aplikasi. Salah satu sifat yang berguna dalam aplikasi optik non-linier adalah besarnya harga polarisabilitas non-linier. Dengan besarnya harga polarisabilitas ini, aplikasi tentang optik non-linier dapat dengan mudah direalisasikan. Dalam studi ini dilakukan perhitungan polarisabilitas non-linier orde kedua secara teori dengan menggunakan metoda semiempiris PPP pada molekul berkonjugasi donor-akseptor. Hasil dari perhitungan ini menunjukkan bahwa peningkatan harga polarisabilitas non-linier orde kedua ( $\beta$ ) dipengaruhi oleh posisi donor-akseptor dan panjang ikatan konjugasi. Dengan menambah panjang ikatan konjugasi sebesar  $n$  (0,1,2,3) harga  $\beta$  meningkat sekitar 1-2 kali lipat lebih besar.

**Katakunci:** molekul terkonjugasi, optik non-linier, pemodelan kuantum

## 1. Pendahuluan

Teknologi optik merupakan teknologi terbaru dalam bidang telekomunikasi. Karena dengan ditemukannya material optik non linier (ONL) yang memiliki respon sangat cepat dan memiliki potensi mengembangkan aplikasi yang bervariasi sehubungan dengan ke-non linierannya. Beberapa aplikasi yang sampai sekarang terus dikembangkan adalah *optical light modulation*, *opto-electronic*, dan *optical switching* [1-2]. Material organik terkonjugasi merupakan material yang memiliki respons yang sangat cepat ( $\sim 10^{-13}$  s), walaupun nilai susceptibilitas listrik order-kedua ( $\chi^{(2)}$ )-nya masih memerlukan peningkatan.

Tujuan dari penelitian ini adalah menghitung harga polarisabilitas non-linier orde kedua pada sistem molekul donor-akseptor dengan pengaruh posisi orto, meta dan para serta pengaruh panjang ikatan konjugasi antara donor-akseptor. Perhitungan polarizabilitas order-2 dilakukan atas dasar rumusan Ward[3] dan untuk perhitungan sifat elektroniknya digunakan model elektron- $\pi$  dan metode perhitungan Pariser-Parr-Pople (PPP)[4]. Selanjutnya pemodelan molekul ONL akan dikaji melalui parameter-parameter empiris PPP yang efektif pada sifat ONL.

## 2. Metode Teoritik dan Pemodelan Kuantum

Sifat gelombang cahayanya dapat dijelaskan dengan osilasi medan elektromagnetik dengan penyebaran kuat medan  $E(r,t)$  dan ruang  $r$  dan waktu  $t$  bervariasi. Sehingga, respon polarisasi  $P$  bahan dan susceptibilitas linier  $\chi^{(1)}$  bergantung pada variasi  $r$  dan  $t$ . Bila menggunakan domain frekuensi, maka kuat medan dinyatakan  $E(\omega,k)$  dengan frekuensi  $\omega$  dan vektor penyebaran  $k$ . Keduanya sering digunakan untuk memahami beberapa aspek optik.

Tetapan dielektrik  $\epsilon(\omega)$  adalah untuk media optik linier dalam frekuensi optik yang bersesuaian dengan susceptibilitas optik linier  $\chi^{(1)}$ , sehingga dapat dituliskan :

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (1)$$

Karena indeks bias  $n^2 = \epsilon(\omega)$ , maka :

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}}$$

$$= 1 + 4\pi[\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} E_{dc} + 3\chi^{(3)} E_{dc}^2 + 3/4 \chi^{(3)} E_0^3 ] \tag{2}$$

Dari persamaan (2), jelas bahwa indeks bias bergantung pada medan luar  $E_{dc}$  sebagai akibat dari kehadiran  $\chi^{(2)}$  dan  $\chi^{(3)}$  dari bahan.

Dalam mempelajari sifat optik non-linier secara mikroskopik, polarisasi molekul diaproksimasikan seperti terjadinya dipol karena adanya medan listrik. Melalui pendekatan Stark, energi potensial yang ditimbulkan adalah :

$$U(E) = U^0 - \sum_i \mu_i^0 E_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3} \sum_{ijk} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l \tag{3}$$

$$\mu_i(E) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l \tag{4}$$

$U^0$  adalah energi tanpa medan dan  $\mu^0$  adalah momen dipol permanen. Koefisien  $\alpha$  adalah polarisabilitas linier molekul. Koefisien  $\beta$  dan  $\gamma$  adalah polarisabilitas optik non-linier. Selanjutnya disebut hiperpolarisabilitas orde satu dan dua.

Menurut Ward [3], polarisabilitas dapat dihitung dengan rumusan sum-over-states sebagai berikut

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{m(\neq g)} \sum_{n(\neq g)} \mu_{gm} \mu_{mn} \mu_{ng} \left\{ \frac{1}{(\omega_{gm} - 2\omega + i\Gamma_{gm})(\omega_{gn} - \omega + i\Gamma_{gn})} + \frac{1}{(\omega_{gm} - \omega + i\Gamma_{gm})(\omega_{gn} + \omega + i\Gamma_{gn})} + \frac{1}{(\omega_{gm} - \omega + i\Gamma_{gm})(\omega_{gn} + \omega + i\Gamma_{gn})} \right\} \tag{5}$$

Dalam persamaan di atas,  $\mu_{gm}$  adalah momen transisi dipol antara keadaan  $\Psi_g$  dan keadaan eksitasi  $\Psi_m$  sedangkan  $\omega_{gm}$  menyatakan beda energi kedua keadaan tersebut dan adalah energi foton dari medan  $E(\omega)$ . Parameter  $\Gamma_{gm}$  merupakan faktor redaman yang berkaitan dengan umur keadaan eksitasi  $\Psi_m$ . Momen transisi antara dua keadaan dihitung berdasarkan rumus :

$$\mu_{nm} = -e \left\langle \Psi_m \left| \sum_p x_p \right| \Psi_n \right\rangle \tag{6}$$

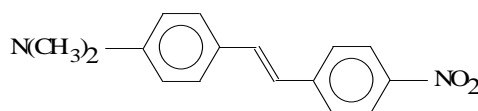
dengan  $x_p$  menyatakan posisi elektron ke-p dalam molekul.

Berdasarkan (5) dan (6) maka untuk menghitung polarisabilitas orde-2 dari suatu molekul diperlukan fungsi keadaan dasar dan eksitasi berikut energi keadaan molekul tersebut. Perumusan dipol listrik diberikan

$$\mu_{gg} = -e \left\langle \Psi_g \left| \sum_p x_p \right| \Psi_g \right\rangle \tag{7}$$

$$\mu_{gm} = -e \left\langle \Psi_g \left| \sum_p x_p \right| \Psi_m \right\rangle \tag{8}$$

Efek optik non-linier order kedua pada umumnya terjadi pada molekul berstruktur ikatan konjugasi yang tidak memiliki simetri inversi (non sentrosimetrik). Secara eksperimen polarisabilitas sistem elektron  $\pi$  yang bersangkutan ternyata dapat ditingkatkan oleh kehadiran gugus donor dan akseptor, dengan sistem ikatan konjugasi sebagai jembatan yang menghubungkan gugus donor dan akseptor. Gugus-gugus tersebut masing-masing bertindak sebagai penarik dan pendorong elektron. Sebagai contoh diperlihatkan molekul DANS sebagai :



Gambar 1. Molekul donor-akseptor DANS

Gugus  $N(CH_3)_2$  berfungsi sebagai donor dan  $NO_2$  sebagai akseptor. Ikatan rangkap antara kedua ring benzene berfungsi sebagai jembatan yang menghubungkan kedua gugus. Besarnya harga  $\beta$  antara lain dipengaruhi oleh kekuatan donor-aksptor, panjang “jembatan” antar benzena pada sistem elektron- $\pi$ , posisi pencantolan gugus donor dan akseptor dan jenis unsur-unsur yang ada di sepanjang jembatan sistem elektron- $\pi$ . Berbagai eksperimen telah dilakukan untuk menyelidiki pengaruh jenis gugus akseptor pada  $\beta$  [5,6,7]. Membesarnya  $\beta$  pada umumnya disertai dengan pergeseran ke arah gelombang panjang. Gugus akseptor yang baik adalah yang mudah menerima elektron, dan salah satu parameter yang berkaitan dengan itu adalah afinitas elektron dari gugus itu.

Perhitungan polarizabilitas order-2 dilakukan dengan menggunakan metode Pariser-Parr-Pople (PPP) untuk mengetahui struktur elektronik molekul dan Configuration Interaction (CI) untuk perhitungan eksitasi elektronik melalui parameter-parameter empiris yang efektif pada sifat ONL.

Dalam penelitian ini, hasil perhitungan bergantung pada parameter-parameter yang digunakan dalam program komputasinya dengan menggunakan potensial ionisasi dan afinitas elektron dari gugus donor dan akseptor seperti dalam tabel 1.

Tabel 1. Potensial ionisasi dan afinitas elektron dari beberapa jenis gugus donor dan gugus akseptor (Handbook of Physics and Chemistry, 1993)

Donor	Ionisasi (eV)	Afinitas (eV)	Akseptor	Ionisasi (eV)	Afinitas (eV)
OH	13.0	1.8	CN	14.1	3.8
CH <sub>3</sub>	10.4	0.1	COCH <sub>3</sub>	9.9	1.8
NH <sub>2</sub>	11.1	0.8	NO <sub>2</sub>	9.8	2.3
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.9	0.6	CHO	8.1	0.31

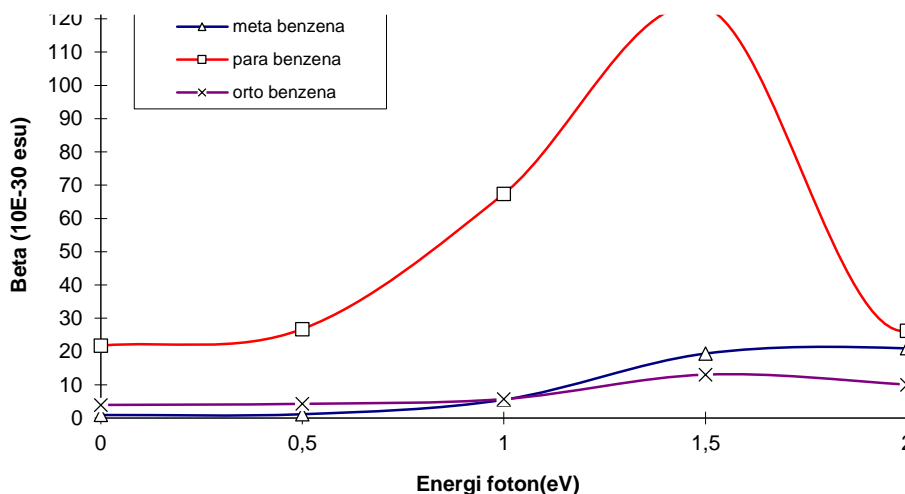
### 3. Hasil dan Analisa

#### 3.1. Pengaruh Posisi Akseptor pada Benzene

Untuk memahami efek posisi donor-akseptor dipilih harga-harga potensial ionisasi dan afinitas elektron :  $I = 11.1$  eV dan  $A = 0.8$  eV untuk donor ( $NH_2$ ), dan  $I = 9.8$  eV dan  $A = 2.3$  eV untuk akseptor ( $NO_2$ ). Posisi donor-akseptor dikonfigurasi pada posisi, (a) orto, (b) meta dan (c) para. Hasil perhitungan untuk ketiga posisi tersebut adalah posisi para memiliki harga  $\beta$  yang paling besar dibanding pada posisi meta atau orto. Urutan tersebut kemungkinan berkaitan dengan panjang rantai ikatan berkonjugasi antara donor dan akseptor. Dari gambar 1, jelas bahwa posisi para mempunyai harga  $\beta$  yang tinggi sekitar  $70 \times 10^{-30}$  esu pada energi foton 1.17 eV. Sedangkan posisi meta dan posisi orto sekitar  $20 \times 10^{-30}$  esu pada energi yang sama.

#### 3.2. Pengaruh Panjang Ikatan Konjugasi

Pengaruh panjang ikatan konjugasi dapat dilihat pada Gambar 2 di bawah ini.



Gambar 2. Polarisabilitas orde-2 dari benzena dengan pasangan donor-akseptor pada konfigurasi (a) orto, (b) meta dan (c) para.

Tabel.2. Pengaruh panjang ikatan konjugasi pada harga  $\beta$

Sistem molekul	$\beta_{ppp}$ ( $10^{-30}$ esu) $\hbar\omega = 1.17$ eV
<chem>Nc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	29.546
<chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	196.189
<chem>Nc1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	246.427
<chem>Nc1ccc(cc1)/C=C/C=C/c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	488.5
<chem>Nc1ccc(cc1)/C=C/C=C/C=C/c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	908.94

#### 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil dari perhitungan, dapat disimpulkan bahwa pada posisi para, polarisabilitas non-linier orde kedua( $\beta$ ) menunjukkan harga yang paling besar dibandingkan pada molekul donor-akseptor dengan posisi orto maupun posisi meta. Harga  $\beta$  dapat ditingkatkan dengan memperpanjang ikatan konjugasi antar gugus donor dan gugus akseptor. Pada perhitungan ini ditunjukkan dengan meningkatnya harga  $\beta$  sekitar 1- 2 kali lipat. Gugus donor yang baik adalah gugus yang mempunyai potensial ionisasi kecil. Hasil perhitungan adalah gugus  $N(CH_3)_2$  merupakan donor yang paling baik. Gugus akseptor yang baik adalah gugus yang memiliki afinitas elektron kecil. Dalam hal ini adalah gugus  $NO_2$ .

#### Daftar Pustaka

- [1] T. Kaino and S. Tomaru, *Adv. Materials* 5, 172(1993)
- [2] K.Y Wong A. K-Y.Jen. V.P. Rao and K.J. Drost, *Jurnal Chem. Phys*, 100, 6818(1994)
- [3] J. Ward, *Rev. Mod. Phys*, 37, 1(1965)
- [4] Levine, *Elementary Quantum Chemistry*, (1998)
- [5] Prasad P.N. and D.J. William, *Introduction to Nonlinear Optical Effect in Molecules and Polymers*, (1991)
- [6] Alex K-Y , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 328, 413, (1994)
- [7] K.Y. Wong, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 328, 413, (1994)