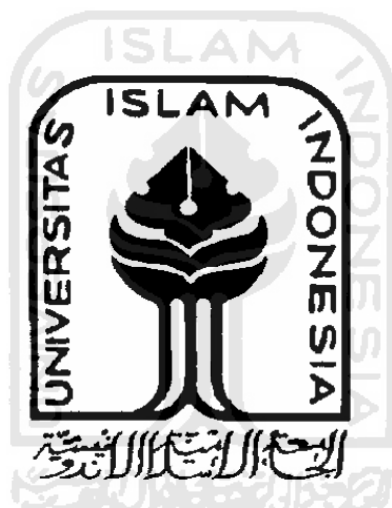


**ANALISIS SPEKTROSKOPIK KOMPLEKS BIS-4-
HEKSILOKSIBENZILAMIN TEMBAGA(I) DENGAN
METODE AB INITIO**

SKRIPSI

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar
Sarjana Sains (S.Si) Program Studi Ilmu Kimia pada
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Jogjakarta**



Diajukan oleh :

DEWI KUMUDANINGSIH SISWOYO
No Mhs : 03612003

**JURUSAN ILMU KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
JOGJAKARTA
2011**

**ANALISIS SPEKTROSKOPIK KOMPLEKS BIS-4-
HEKSILOKSIBENZILAMIN TEMBAGA(I) DENGAN
METODE AB INITIO**

Oleh :

DEWI KUMUDANINGSIH SISWOYO

No MHS : 03612003

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Penguji Skripsi Jurusan Kimia Fakultas
Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

Tanggal : 22 Februari 2011

Dewan Penguji

1. Dr. Noor Fitri, MSi
2. Tatang Shabur Julianto, MSi
3. Dr. Ria Armunanto, MSi
4. Dwiarso Rubiyanto, MSi

Tanda tangan



Mengetahui,
Dekan Fakultas Matematika dan dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

Yandi Syukri, S.Si, M.Si, Apt

PERSEMBAHAN

“Dan Dia menundukkan untuk kamu apa yang ada di langit dan apa yang ada di bumi semuanya, sebagai suatu rahmat daripada-Nya. Sesungguhnya pada yang demikian itu, benar-benar terdapat ayat (bukti-bukti kekuasaan Allah) bagi orang-orang yang berpikir”

(QS. Al-Jatsiyah: 13)

“... Allah akan meninggikan orang-orang yang beriman dan orang-orang yang diberi ilmu pengetahuan beberapa derajat. . . . ”

(QS. Al-Mujaadilah: 11)



Kupersembahkan untuk Ayah dan Ibu yang tersayang yang selalu mendukung aktivitas ananda, suami dan adik-adik serta sahabatku tersayang.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin, segala puji hanya bagi Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia serta ampunan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi yang berjudul “Analisis Spektroskopik Kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) Dengan Metode Ab Initio” yang menjadi salah satu persyaratan untuk mencapai program studi strata-1 di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia. Penulis menyadari bahwa banyak terdapat kekurangan dalam penulisan ini karena keterbatasan ilmu yang dimiliki penulis. Namun penulis bersyukur karena akhirnya skripsi ini dapat terselesaikan.

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya skripsi ini tidak lepas dari bantuan banyak pihak yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk memberikan motivasi, nasihat atau saran kepada penulis. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini ingin mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada :

1. Bapak Yandi Syukri, S.Si, M.Si, Apt, selaku Dekan F-MIPA Universitas Islam Indonesia Jogjakarta.
2. Bapak Dr. Ria Armunanto, selaku Dosen Pembimbing I yang dengan sangat sabar membimbing, memberikan saran, serta arahan selama penulisan skripsi sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik.
3. Bapak Dwiwarso Rubiyanto, M.Si, selaku Dosen Pembimbing II yang selalu memberikan motivasi, kritik, saran dan pengarahan dalam membantu menyelesaikan skripsi.

4. Laboratorium Pusat Kimia Indonesia-Austria yang berkenan menyediakan fasilitas penelitian.
5. Semua pihak, baik dari Fakultas MIPA UII maupun lainnya yang telah berkenan membantu penulis dalam proses penyelesaian skripsi ini yang tidak dapat disebut satu persatu.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun. Penulis harap karya tulis ini berguna bagi masyarakat dan perkembangan ilmu pengetahuan.

Wassalamualaikum Wr.Wb.



Jogjakarta, Januari 2011

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
INTISARI	xiii
ABSTRACT	xiv
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
1.5 Batasan Masalah	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	6
BAB III DASAR TEORI	
3.1 Mekanika Kuantum	12
3.1.1 Persamaan Schrödinger	13
3.1.2 Metode Ab-Initio	14
3.1.3 Basis Set	20

3.2	Pemodelan Molekul.....	22
3.3	Optimasi Geometri.....	24
3.4	Celah Energi.....	25
3.5	Spektroskopi Molekul	27
3.5.1	Spektroskopi Ultraviolet dan Tampak.....	27
3.5.2	Spektroskopi Inframerah.....	30
3.6	Hipotesis Penelitian.....	32

BAB IV METODOLOGI PENELITIAN

4.1	Alat.....	33
4.1.1	Perangkat Keras.....	33
4.1.2	Perangkat Lunak.....	33
4.2	Bahan.....	34
4.3	Cara Kerja.....	35
4.3.1	Optimasi Geometri dengan Metode MM+.....	35
4.3.2	Optimasi Geometri dengan Metode Ab-Initio.....	36
4.3.3	Perhitungan Transisi Elektronik dengan Spektra UV.....	37
4.3.4	Perhitungan Spektra Vibrasi menggunakan Perhitungan Ab initio.....	37

BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1	Optimasi Geometri.....	39
5.2	Celah Energi.....	42
5.3	Serapan Ultraviolet.....	46
5.4	Spektra Inframerah.....	49

BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan.....	53
6.2 Saran.....	54
DAFTAR PUSTAKA.....	55
LAMPIRAN.....	56



DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	[Ag(NH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -OC ₆ H ₁₃) ₂] ⁺	6
Gambar 2.	Spektra inframerah CuPc dengan menggunakan basis set STO-3G...	9
Gambar 3.	Spektra inframerah CuPc dengan menggunakan basis set STO-6G...	9
Gambar 4.	Porifirin yang dikonjugasikan dengan Cu.....	11
Gambar 5.	Diagram alir yang disederhanakan untuk perhitungan SCF.....	17
Gambar 6.	Pita konduksi dan pita valensi pada berbagai material	25
Gambar 7.	Struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I).....	34
Gambar 8.	Diagram alir prosedur optimasi geometri struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dengan metode MM+.....	35
Gambar 9.	Diagram alir prosedur optimasi geometri struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dengan metode ab initio.....	36
Gambar 10.	Struktur 2 dimensi bis-4-heksiloksibenzilamin	39
Gambar 11.	Struktur 2 dimensi kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)	39
Gambar 12.	Senyawa bis-4- heksiloksibenzilamin teroptimasi.....	42
Gambar 13.	Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) teroptimasi.....	42
Gambar 14.	Diagram energi <i>gap</i> bis-4-heksiloksibenzilamin menggunakan basis set STO-3G.....	44
Gambar 15.	Diagram energi <i>gap</i> kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) menggunakan basis set STO-3G.....	45

Gambar 16. Spektra inframerah bis-4-heksiloksibenzilamin.....	51
Gambar 17. Spektra inframerah kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)	51



DAFTAR TABEL

Tabel 1. Energi Hasil Optimasi Geometri.....	41
Tabel 2. Energi HOMO-LUMO.....	44
Tabel 3. Spektra Transisi Elektronik.....	48



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Koordinat kartesian atom-atom penyusun bis-4-heksiloksibenzilamin dari hasil seleksi program <i>HyperChem 7.0 for Windows</i>	57
Lampiran 2. Koordinat kartesian atom-atom penyusun kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dari hasil seleksi program <i>HyperChem 7.0 for Windows</i>	58
Lampiran 3. Log File energi HOMO-LUMO senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin.....	59
Lampiran 4. Log File energi HOMO-LUMO senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I).....	60
Lampiran 5. Spektrum transisi elektronik berupa panjang gelombang dan intensitas serapan senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin.....	62
Lampiran 6. Spektrum transisi elektronik berupa panjang gelombang dan intensitas serapan senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I).....	62
Lampiran 7. Input Frekuensi Senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin dalam <i>Gaussian 98 for Windows</i>	63
Lampiran 8. Input frekuensi senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dalam <i>Gaussian 98 for Windows</i>	64

ANALISIS SPEKTROSKOPIK KOMPLEKS BIS-4-HEKSILOKSIBENZILAMIN TEMBAGA(I) DENGAN METODE AB INITIO

INTISARI

Oleh

DEWI KUMUDANINGSIH SISWOYO
03612003

Telah dilakukan kajian mengenai analisis spektroskopi pada kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dengan perhitungan komputasi. Metode yang digunakan adalah ab initio tingkat Hartree- Fock (HF) dengan basis set minimal *Slater Type Orbital-3 Gaussian* (STO-3G). Tujuan penelitian ini adalah memperoleh celah energi, transisi elektron, dan serapan gugus C=C, C-O, C-N pada senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I). Kajian dilakukan dengan pembuatan model senyawa dan dilakukan langkah optimasi geometri menggunakan metode ab initio dilanjutkan dengan perhitungan transisi elektronik dan inframerah.

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa celah energi pada senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) adalah 1,23 eV. Hasil perhitungan komputasi tersebut menunjukkan bahwa senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) termasuk semikonduktor organik. Transisi elektronik senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) mengalami pergeseran merah dengan selisih panjang gelombang 2,72 nm sedangkan pada spektra inframerah mengalami pergeseran merah dengan perbedaan frekuensi serapan gugus C-C sebesar $6,75 \text{ cm}^{-1}$, gugus C-O sebesar $102,22 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus C-N sebesar $32,8 \text{ cm}^{-1}$.

Kata kunci : kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I), celah energi, transisi elektronik, serapan inframerah, ab initio.

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF BIS-4- HEXYLOXYBENZYLAMINE COPPER(I) COMPLEX WITH AB INITIO METHOD

ABSTRACT

DEWI KUMUDANINGSIH SISWOYO
03612003

Spectroscopic analysis of bis-4-hexyloxybenzylamine copper(I) complex with computational calculations has been done. The method used is the ab initio level Hartree-Fock (HF) with a minimal Slater basis set 3-Gaussian Type Orbital (STO-3G). The purpose of this study is to get the energy gap, electron transitions, and absorption of group C = C, C-O, C-N bis-4-hexyloxybenzylamine copper(I) complex. Modeling compound was done and geometry optimization on the next steps. This study was performed by using ab initio method followed by the calculate of electronic and infrared transition.

The result showed band gap bis-4-hexyloxybenzylamine copper(I) complex is 1,23 eV. Based on this result, the bis-4-hexyloxybenzylamine copper(I) complex is considered as an organic semiconductor. Electronic transition of bis-4-hexyloxybenzylamine copper(I) complex compound have red shifted with difference wavelength at 2,72 nm while in the infrared spectra red shifted with differences in absorption frequency C-C group at $6,75\text{ cm}^{-1}$, C-O group at $102,22\text{ cm}^{-1}$ and C-N group at $32,8\text{ cm}^{-1}$.

Keyword : bis-4-hexyloxybenzylamine copper(I) complex, the energy gap, electronic transition, infrared absorption, ab initio.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Spektroskopi didefinisikan sebagai ilmu yang mempelajari interaksi antara cahaya dan materi. Dalam catatan sejarah, spektroskopi mengacu kepada cabang ilmu di mana cahaya tampak digunakan dalam teori-teori struktur materi serta analisa kualitatif dan kuantitatif. Dalam masa modern, definisi spektroskopi berkembang seiring teknik-teknik baru yang dikembangkan untuk memanfaatkan tidak hanya cahaya tampak, tetapi juga bentuk lain dari radiasi elektromagnetik dan non-elektromagnetik.

Dewasa ini, bahan semikonduktor organik yang dikongjugasikan sangat menarik untuk beberapa aplikasi optik dan elektronik. Senyawa tersebut menggabungkan kemudahan pembuatannya dengan struktur kimianya yang fleksibel yang dapat dirancang untuk maksud khusus. Semikonduktor organik menyediakan keuntungan salah satunya dalam sintesis kimia bahan organik yang tidak terbatas, variasi dalam modifikasi struktur molekul organik, dan yang paling potensial adalah biaya fabrikasi yang lebih rendah dalam pembuatan piranti elektronik. Karakteristik bahan semikonduktor didasarkan pada perhitungan selisih energi HOMO-LUMO.

Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) merupakan bahan semikonduktor organik yang mampu menyerap sinar gelombang elektromagnetik. Struktur senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin

tembaga(I) mempunyai ikatan rangkap terkonjugasi yang memungkinkan terjadinya proses serapan gelombang elektromagnetik untuk mengeksitasi elektron-elektron dari tingkat dasar ke kondisi eksitasi. Beda energi antara tingkat eksitasi dan tingkat dasar ini disebut dengan celah energi (*band gap*). Panjang gelombang yang diserap oleh senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) terkait dengan beda energi kedua tingkat tersebut. Pada saat elektron-elektron dari tingkat eksitasi kembali ke tingkat dasar akan memancarkan sinar sesuai dengan panjang gelombang yang telah diserap. Panjang gelombang tersebut mencirikan suatu tipe radiasi elektromagnetik, seperti gelombang radio, ultraviolet, inframerah, tampak dan lain-lain yang secara langsung menjelaskan bahwa senyawa tersebut dapat menyerap salah satu dari radiasi elektromagnetik tersebut.

Eksperimen komputer memainkan peranan yang sangat penting dalam perkembangan sains. Perkembangan komputasi yang sangat pesat, dimulai pada tahun 1950 telah mengubah diskripsi suatu sistem kimia-fisika dengan masuknya unsur baru diantara eksperimen dan teori yaitu eksperimen komputer, yang lebih dikenal dengan nama *komputasi sains* (Pranowo, 2001).

Perkembangan komputer mengubah secara substansial hubungan tradisional antara teori dan eksperimen. Simulasi komputer membutuhkan suatu metode yang akurat dalam memodelkan suatu sistem yang dikaji. Simulasi sering dapat dilakukan dengan kondisi yang sangat mirip dengan eksperimen sehingga hasil dari perhitungan komputasi dapat dibandingkan secara langsung dengan eksperimen. Selain itu juga, dapat mengkaji bagian yang tidak dapat dijangkau

secara eksperimen karena keterbatasan peralatan yang ada, serta waktu dan biaya penelitian dapat ditekan seminimal mungkin.

Program yang digunakan dalam komputasi sains didasarkan pada berbagai metode mekanika kuantum, salah satu metodenya yang berkembang adalah metode *ab initio*. Metode *ab initio* ini mendiskripsikan sifat atom dan molekul berdasarkan penyelesaian persamaan Schrödinger dengan pendekatan Born-Oppenheimer. Metode ini menyelesaikan semua persamaan secara eksak dan semua elektron yang ada diperhitungkan, sehingga memerlukan waktu perhitungan yang lama. Oleh karena itu, sebelum memilih basis set yang akan digunakan, diperhitungkan terlebih dahulu waktu untuk mengerjakannya.

Dalam bidang pengetahuan dan industri kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) digunakan sebagai bahan kimia untuk pembuatan pengolahan bahan celup, pigmen, tekstil, bahan kimia pertanian, asam amino dan senyawa organik lainnya. Selain itu dapat digunakan sebagai pelarut dan katalisator.

Pada penelitian ini akan dilakukan analisis spektroskopik kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) untuk mengetahui sifat bahan terhadap radiasi ultraviolet dan inframerah. Dalam penelitian ini akan dilakukan perhitungan parameter berupa energi HOMO, energi LUMO, spektra inframerah dan spektra transisi elektronik dengan metode *ab initio*.

1.2 Rumusan Masalah

1. Berapa energi *gap* dari senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) menggunakan metode *ab-initio*?
2. Bagaimana transisi elektron dari senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) analisis dengan UV-Visible?
3. Bagaimana pengaruh serapan gugus C=C, C-O, C-N pada struktur senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) berdasarkan spektra inframerah hasil perhitungan dengan metode *ab initio*?

1.3 Tujuan Penelitian

1. Memprediksi celah energi struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) menggunakan metode *ab initio*.
2. Mengkaji serapan sinar ultraviolet struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dari celah energi yang diperoleh berdasarkan hasil perhitungan dengan metode *ab initio*.
3. Mengkaji serapan gugus C=C, C-O, C-N, pada struktur senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) berdasarkan spektra inframerah hasil perhitungan dengan metode *ab initio*.

1.4 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini dapat diketahui bahwa sifat spektroskopik pada tingkat molekular dapat dimanfaatkan untuk penentuan sifat bahan sensitif terhadap radiasi inframerah dan Ultraviolet.

1.5 Batasan Masalah

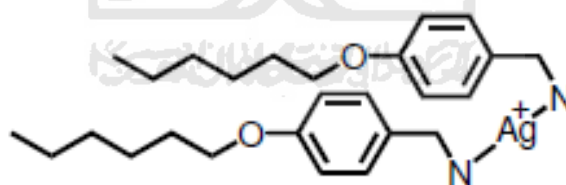
Penelitian ini mengkaji tentang serapan ultraviolet dan inframerah, metode simulasi yang digunakan dibatasi pada metode ab initio tingkat *Hartree-Fock* dengan basis set minimal STO-3G.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Penelitian tentang turunan metallomesogens ion dari perak(I) bis-amine kompleks : struktur dan mesogenik dilakukan oleh Lequerica, Baena dan Espinet pada tahun 2007. Dalam jurnal menuliskan mesogens ion menggabungkan sifat yang tidak dapat dipisahkan pada kristal cair dan senyawa ion, dan telah digunakan sebagai pelarut, katalisator, template untuk sintesis, optik dan sistem ferroelektrik, elektronik atau konduktor ion dan sebagai selaput. Penelitian ini menggunakan perak kompleks amina primer dengan ligan amina (anilin dan benzilamin) dan rantai alkil atau alkoksi untuk menguji pengaruh anion pada sifat-sifat dari material. Metode komputasi yang digunakan adalah program gaussian 98.11 dengan basis set LANL2DZ.



Gambar 1. $[Ag(NH_2-CH_2-C_6H_4-OC_6H_{13})_2]^+$

Dari gambar 1 kemudian digunakan dalam penelitian selanjutnya dengan menggunakan atom Cu sebagai atom pusat.

Perhitungan komputasi dapat digunakan untuk memprediksikan spektra inframerah dan UV-Vis, sehingga dari data hasil perhitungan komputasi dapat dijadikan pemandu dalam menerjemahkan spektra inframerah dan UV-Vis hasil

eksperimen. Untuk mendapatkan konformasi yang paling stabil dari struktur molekul suatu senyawa harus dilakukan langkah optimasi dengan menggunakan metode yang sesuai. Jika struktur teroptimasi telah didapatkan maka data spektroskopi seperti inframerah dan UV-Vis tertentu dapat dihitung (Sudanti, 2006). Spektra inframerah yang diperoleh akan membantu mengenali gugus fungsi dan ikatan antar atom, sedangkan UV-Vis dapat dikenali gugus berikatan rangkap, juga energi HOMO dan LUMO yang bermanfaat untuk mengenali sifat semikonduktor berdasarkan *gap* energi pita valensi (HOMO) dan pita konduksi (LUMO) (Bintarti, 2008). Semakin kecil celah energi maka konduktifitas listriknya semakin baik. Celah energi untuk semikonduktor berkisar pada rentang antara 1-3,5 eV (Brutting, 2005).

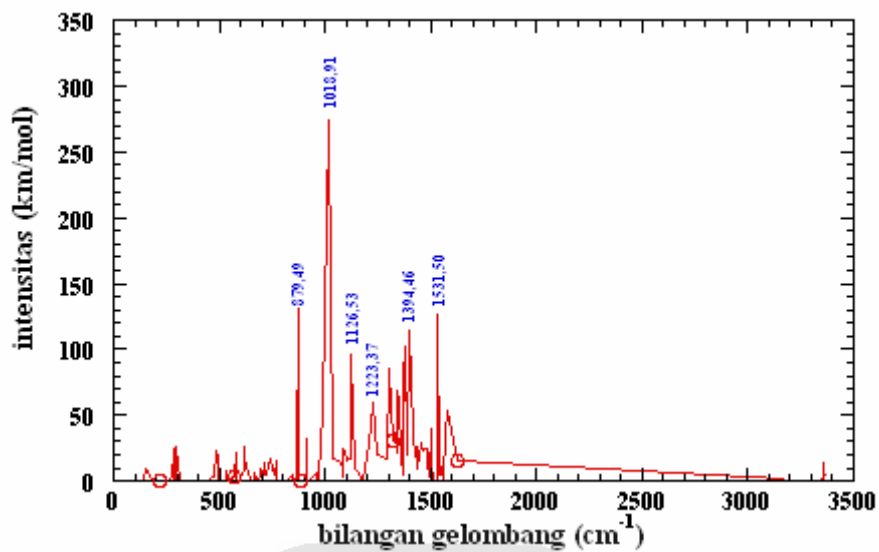
Semikonduktor adalah sebuah bahan dengan konduktivitas listrik yang berada di antara isolator dan konduktor. Pada temperatur yang sangat rendah, sebuah semikonduktor bersifat sebagai isolator namun pada temperatur ruangan bersifat konduktor. Bahan semikonduktor dapat digunakan untuk sel surya. Sel surya (*solar cell*) terdiri dari dua semikonduktor yaitu semikonduktor tipe p dan semikonduktor tipe n. Dasar penggunaan semikonduktor adalah terbentuknya sambungan p-n (*p-n junction*) apabila semikonduktor tipe-p dan tipe-n digabungkan. Sambungan ini yang merupakan dasar terjadinya revolusi industri akibat ditemukan transistor oleh Wiliam Shocklye, John Barden dan Walter Brattain di laboratorium Bell pada tahun 1948.

Eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi disebabkan pula oleh energi foton dari sinar yang mengenai permukaan semikonduktor. Dapatnya

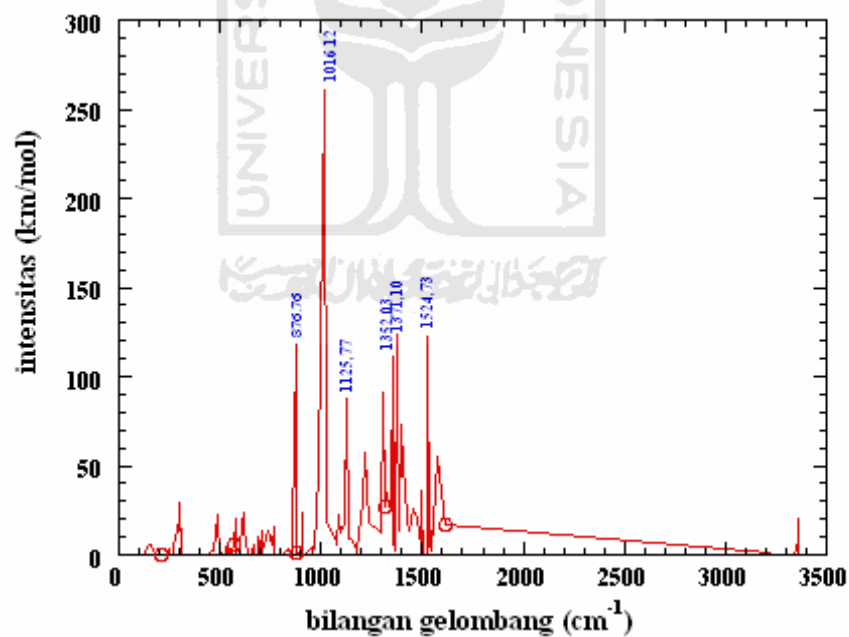
elektron-elektron tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi akibat energi foton yang mengenai permukaan semikonduktor memungkinkan semikonduktor digunakan untuk membuat foto sel (*photo cell*).

Penelitian terdahulu tentang perhitungan celah energi (energi *gap*) dengan perhitungan komputasi telah dilakukan oleh Astin Bintarti (2008). Metode yang digunakan adalah *ab initio* tingkat Hartree-Fock (HF) dengan basis set minimal *Slater Type Orbital-3 Gaussian* (STO-3G) dan basis set minimal *Slater Type Orbital-6 Gaussian* (STO-6G).

Penelitian tersebut menggunakan senyawa *Phthalocyanine*. Senyawa *Phthalocyanine* merupakan bahan semikonduktor organik yang mampu menyerap sinar gelombang elektromagnetik. Perhitungan frekuensi vibrasi inframerah struktur *Copper Phthalocyanine* (CuPc) teroptimasi menghasilkan nilai berupa bilangan gelombang dan intensitas inframerah. Hasil tersebut diplot ke dalam grafik spektrum inframerah yang diperoleh ditampilkan dalam gambar 2 dan gambar 3. Frekuensi vibrasi inframerah dihitung pada tingkat Hartree-Fock menggunakan basis set minimal STO-3G dan basis set minimal STO-6G, dan skala frekuensi dikalikan dengan faktor koreksi 0,89. Faktor koreksi tersebut digunakan untuk membetulkan kesalahan yang dibuat oleh pendekatan harmonik dan oleh teori HF determinan tunggal.



Gambar 2. Spektra inframerah CuPc dengan menggunakan basis set STO-3G

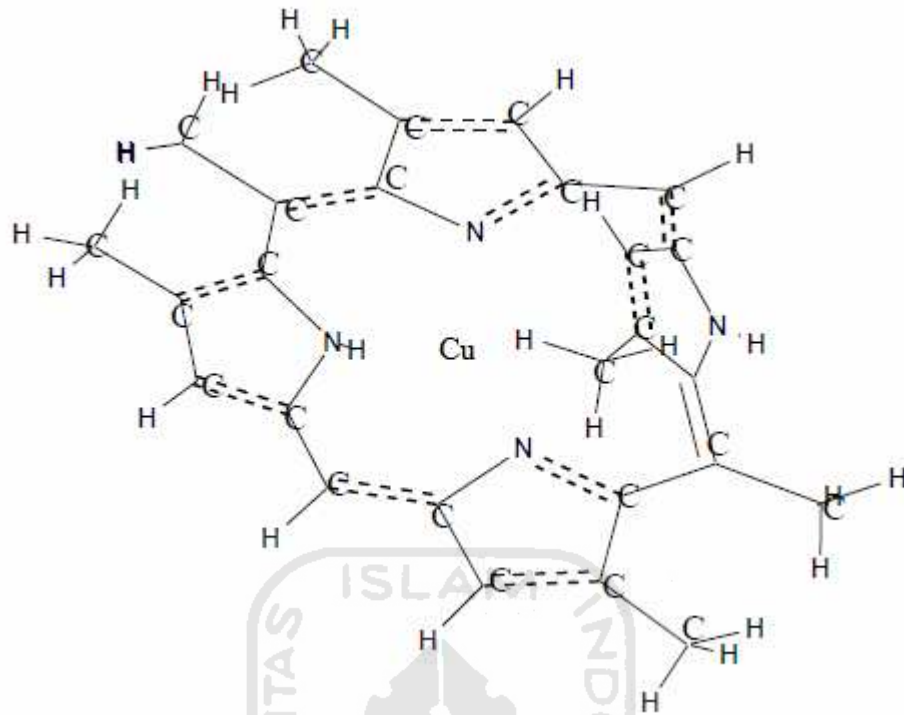


Gambar 3. Spektra Inframerah CuPc menggunakan basis set minimal STO-6G

Hasil perhitungan optimasi tingkat HF tersebut menghasilkan struktur CuPc yang sesuai dengan struktur hasil eksperimen. Dengan menggunakan basis set

minimal STO-6G diperoleh energi *gap* CuPc sebesar 1,50 eV, dimana perhitungan dengan tingkat HF memberikan sedikit perbedaan sekitar 0,1 – 0,2 eV dari hasil eksperimen. Hasil perhitungan komputasi tersebut menunjukkan bahwa senyawa CuPc termasuk semikonduktor organik. Di samping itu, senyawa CuPc menyerap sinar inframerah dekat dengan panjang gelombang serapan maksimum sebesar 827 nm. Pada perhitungan frekuensi vibrasi inframerah senyawa CuPc, pita serapan terkuat molekul CuPc dengan menggunakan dua basis set yang berbeda tersebut berada pada daerah frekuensi vibrasi rentangan ikatan C – C, dengan energi serapan sebesar 0,012 eV.

Penelitian yang berjudul Kajian Teoritis untuk Menentukan Celah Energi Porfirin Terkonjugasi Atom Perak dan Tembaga dengan Menggunakan Metode Mekanika Kuantum Semiempiris Zindo/1 dilakukan oleh Sundanti (2006). Penelitian tersebut menggunakan Porfirin dasar ($C_{27}H_{26}N_4$) dan kemudian dikonjugasikan dengan Ag dan Cu yang ditunjukkan pada gambar 4.



Gambar 4. Porphirin yang dikonjugasikan dengan Cu

Kajian teoritis untuk menentukan celah energi dan aktivitas serapan optis senyawa porfirin terkonjugasi atom perak (Ag-porphirin) dan atom tembaga (Cu-porphirin) dilakukan dengan menggunakan metode mekanika kuantum semi-empiris ZINDO/1. Hasilnya menunjukkan bahwa celah energi Ag-porphirin sebesar 2,12 eV dan Cu-porphirin sebesar 4,49 eV, celah energi yang sempit menunjukkan bahwa proses eksitasi elektron pada porfirin terkonjugasi atom Cu atau Ag sangat mudah, sehingga fotosensitivitasnya besar. Sedangkan, Cu-Porphirin pada panjang gelombang 205.34 nm merupakan senyawa penyerap UV-C. Cu-Porphirin dengan panjang gelombang 4,22 μm , Ag-Porphirin 5,08 μm termasuk molekul yang mampu mengabsorpsi spektrum infra merah.

BAB III

DASAR TEORI

3.1 Mekanika Kuantum

Mekanika kuantum adalah cabang dasar fisika yang menggantikan mekanika klasik pada tataran atom dan sub atom. Ilmu ini memberikan kerangka matematika untuk berbagai cabang fisika dan kimia termasuk fisika atom, fisika molekuler, kimia komputasi, kimia kuantum, fisika partikel dan fisika nuklir. Mekanika kuantum adalah bagian dari teori medan kuantum dan fisika kuantum umumnya yang bersama relativitas umum merupakan salah satu pilar fisika modern. Dasar dari mekanika kuantum adalah bahwa energi itu tidak kontinyu, tapi diskrit berupa paket atau kuantum. Konsep ini revolusioner bertentangan dengan fisika klasik yang berasumsi bahwa energi itu berkesinambungan.

Mekanika kuantum sangat berguna untuk menjelaskan apa yang terjadi di mikroskopik level, misalnya elektron di dalam atom. Atom biasanya digambarkan sebagai sebuah sistem di mana elektron (yang bermuatan listrik negatif) beredar seputar nucleus (yang bermuatan listrik positif). Menurut mekanika kuantum ketika sebuah elektron berpindah dari energi level yang lebih tinggi (misalnya $n = 2$) ke energi level yang lebih rendah (misalnya $n = 1$), energi berupa sebuah cahaya partikel, foton, dilepaskan seperti pada persamaan (1) :

$$E = h\nu \quad (1)$$

Dimana : E adalah energi (J)

h adalah tetapan planck, (Js), $h = 6,63 \times 10^{-34}$

ν adalah frekuensi dari cahaya (Hz) (Sartika, 2007)

Dalam mekanika kuantum keadaan suatu sistem digambarkan melalui fungsi koordinat partikel dalam sistem yang disebut dengan fungsi gelombang atau fungsi keadaan. Fungsi ini dapat diperoleh melalui penyelesaian persamaan Schrödinger. Mekanika kuantum dalam prakteknya terbagi atas dua metode yaitu *ab-initio* dan semiempirik (Pranowo, 2001).

3.1.1 Persamaan Schrödinger

Perhitungan kimia kuantum didasarkan pada teori orbital molekul yang menetapkan prinsip-prinsip mekanika kuantum dari suatu sistem kimia, berupa yang menggambarkan inti dan elektron-elektron yang terdistribusi mengelilingi inti. Energi dan fungsi gelombang dalam keadaan stationer diberikan dengan penyelesaian persamaan Schrödinger (2) berikut :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2)$$

Dimana \hat{H} adalah operator Hamilton yang menyatakan energi kinetik dan potensial dari sistem yang mengandung elektron dari inti atom. Energi ini analog dengan energi kinetik mekanika klasik dari partikel dan interaksi elektrostatik *Coulombic* antara inti dan elektron. Simbol ψ adalah fungsi gelombang, yang merupakan fungsi koordinat (posisi) inti dan elektron dan berisikan semua informasi mengenai sistem. E adalah energi total dari sistem. Sifat molekul yang dapat dihitung melalui penyelesaian tersebut adalah geometri molekul, stabilitas relatif, dipol dan muatan atomik (Dogra, 1990).

Empat pendekatan yang biasanya diterapkan adalah

1. Tak gayut waktu, sistem dalam keadaan stationer terhadap waktu.
2. Mengabaikan efek relativitas, hal ini memberikan garansi bahwa elektron bergerak tidak akan lebih lambat dari kecepatan cahaya. Koreksi perlu dilakukan untuk atom yang mempunyai muatan inti yang sangat besar.
3. Pendekatan Born-Oppenheimer, pemisahan gerakan inti dan elektron.
4. Pendekatan orbital, elektron berada/menempati daerah dalam ruang tertentu di sekitar inti (Pranowo, 2001).

3.1.2 Metode Ab-Initio

Teori *ab initio* adalah sebuah konsep perhitungan yang bersifat umum dari penyelesaian persamaan Schrödinger yang secara praktis dapat diprediksi tentang keakuratan dan kesalahannya.

Ab initio digunakan untuk menerangkan bagaimana persamaan Schrödinger diselesaikan. Dalam teori *ab initio*, pendefinisian Hamiltonian dan pembentukan fungsi gelombang dilakukan secara fungsional. Untuk memperoleh fungsi gelombang terbaik dengan energi yang paling minimum dilakukan dengan penerapan metode varisional. Langkah pertama untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger adalah pemisahan gerakan inti dan elektron melalui pendekatan Born-Oppenheimer. Pendekatan Born-Oppenheimer yaitu didasarkan pada permukaan energi potensial pada tingkat inti atom. Pendekatan ini diterapkan karena elektron-elektron lebih ringan daripada inti, sehingga menyebabkan

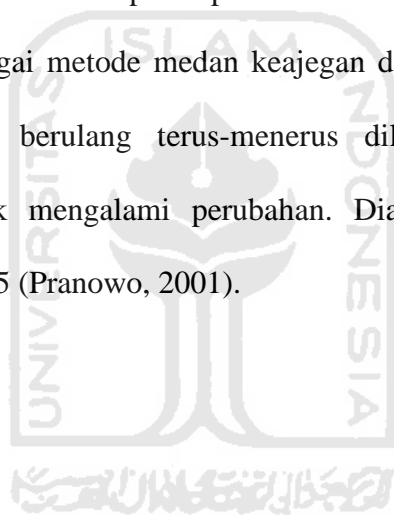
gerakan inti lebih lambat atau dengan kata lain dibandingkan dengan gerakan elektron, inti relatif tidak bergerak (*rigid*).

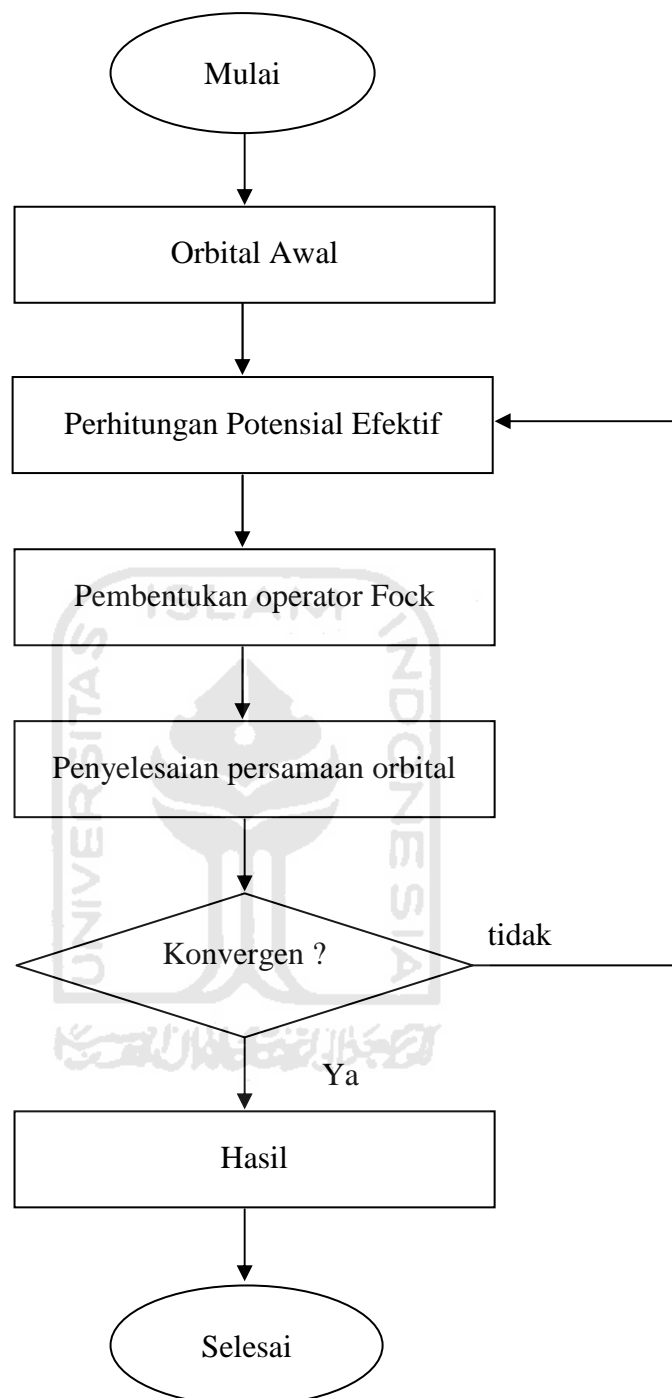
Langkah selanjutnya adalah penyelesaian fungsi gelombang melalui pembahasan atom dan molekul kulit tertutup dan pendekatan umum yang sering digunakan dalam penyelesaian persamaan Schrödinger. Fungsi gelombang ψ diasumsikan sebagai suatu fungsi koordinat n -elektron dengan koordinat inti yang tetap dan inti didekati melalui fungsi n -satu elektron yang mewakili orbital.

Ab initio menyelesaikan semua persamaan secara eksak dan semua elektron yang ada diperhitungkan, sehingga memerlukan waktu perhitungan yang lama. Fock dan Slater secara serempak dan terpisah mengembangkan suatu persamaan yang sekarang disebut persamaan *Hartree-Fock*. Untuk sistem kulit tertutup biasanya digunakan pendekatan *Hartree-Fock* terhalang (*Restricted Hartree-Fock*, RHF) masing-masing orbital berisi pasangan elektron dinyatakan dalam suatu bentuk determinan tunggal (Leach, 1996). Sistem kulit tertutup digunakan untuk mendeskripsikan molekul dengan jumlah elektron genap. Pada sistem kulit terbuka yaitu sistem yang mempunyai satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan. Untuk sistem ini biasanya digunakan pendekatan *Hartree-Fock* tak terhalang (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF) dengan determinan Slater tidak terhalang untuk menggambarkan fungsi gelombang (Goodman, 1998). Determinan ini disusun oleh himpunan orbital spin tidak terhalang. Orbital spin tidak terhalang mempunyai orbital spasial yang berbeda untuk elektron dengan spin berbeda. Sistem kulit terbuka digunakan untuk mendiskripsikan molekul dengan jumlah elektron ganjil.

Persamaan *Hartree-Fock* adalah suatu pasangan persamaan integro differensial yang dapat diselesaikan hanya melalui metode berulang atau iteratif.

Untuk menyelesaikan persamaan Hartree-Fock, suatu rangkaian perhitungan awal dilakukan dengan pemilihan orbital, diikuti pembentukan operator Fock dan selanjutnya adalah penyelesaian persamaan yang digunakan untuk memperoleh orbital baru. Orbital yang terhitung digunakan untuk menentukan operator Fock baru. Prosedur ini diulang sampai suatu kriteria konvergensi dicapai. Kriteria konvergensi biasanya didasarkan pada perubahan energi dari suatu orbital. Prosedur ini dikenal sebagai metode medan keajegan diri (SCF-*Self-Consistent-Field*), karena prosedur berulang terus-menerus dilakukan sampai medan elektrostatik efektif tidak mengalami perubahan. Diagram perhitungan SCF ditunjukkan dalam gambar 5 (Pranowo, 2001).





Gambar 5. Diagram alir yang disederhanakan untuk perhitungan SCF(*Self Consistent Field*)

Kelemahan metode *Hartree-Fock* yang utama adalah pengabaian korelasi gerakan elektron. Pengabaian ini mengakibatkan banyak kelemahan dalam

deskripsi struktur elektronik. Salah satu akibat yang penting pada peristiwa disosiasi, metode *Hartree-Fock* sel tertutup sering tidak dapat mendeskripsikan secara tepat ketika inti bergerak kepemisahan tak terhingga.

Beberapa pendekatan yang digunakan menghitung energi korelasi setelah perhitungan *Hartree-Fock* (Post-HF) adalah

1. Interaksi konfigurasi (*Configuration Interaction*, CI)

Konsep dari CI adalah penyusunan kembali determinan Slater yang melibatkan orbital virtual tidak terisi dari perhitungan *Hartree-Fock*. Keunggulan metode CI adalah sifatnya yang variasional sehingga energi terhitung selalu lebih besar daripada energi eksak. Kelemahan metode ini adalah tidak memungkinkan melakukan perhitungan CI penuh untuk sistem yang besar, mungkin hanya dapat dilakukan pada sistem kecil yang berisi beberapa atom.

2. Teori Perturbasi Møller-Plesset (*Møller-Plesset Perturbation Theory*)

Untuk mengaplikasikan teori perturbasi, maka Hamilton yang tidak mengalami perturbasi harus dipilih. Pemilihan yang paling umum adalah menjadikannya sebagai penjumlahan dari operator-operator Fock. Metode ini disebut metode Møller-Plesset. Metode yang paling populer adalah korelasi pada tingkat yang paling rendah yaitu MP2. Dalam prakteknya keunggulan dari metode MP2 adalah cepat (secepat perhitungan SCF) dan bersifat taat-ukuran sedangkan kelemahannya tidak bersifat variasional sehingga estimasi energi korelasi bias terlalu besar.

3. Multikonfigurasi medan keajekan mandiri (*Multi-configuration Self Consistent Field*, MCSCF atau *Complete Active Space Self Consistent Field*, CASSCF)

Multi configuration SCF (MCSCF) dan *Complete Active SCF* (CASSCF) adalah metode yang perhitungan orbital HF teroptimasi dilakukan secara simultan dengan prosedur CI. Hal ini berguna dalam mempelajari permasalahan yang tidak dapat diselesaikan hanya dengan SCF, misalnya pada sistem dalam keadaan tereksitasi, atau untuk menghasilkan eigenvalue awal yang akan digunakan dalam perhitungan CI selanjutnya. Metode MCSCF memerlukan kehati-hatian dalam menentukan himpunan basis dan secara khusus dalam menentukan ruang aktifnya, dan pada umumnya metode ini tidak digunakan dalam perhitungan energi secara rutin. Metode ini sangat bermanfaat untuk mempelajari proses yang melibatkan peralihan permukaan energi potensial seperti yang terjadi pada reaksi fotokimia.

Perkembangan metode khusus yang dikenal dengan teori fungsional kerapatan (*Density Fungtional Theory*, DFT) sangat pesat. Dalam DFT integral elektron ganda dihitung tidak menggunakan metode konvensional. Metode ini juga menjanjikan dari segi kecepatan proses, sehingga nampaknya metode ini akan memberikan sumbangan yang besar dikemudian hari terutama jika kita berhadapan dengan sistem yang besar.

3.1.3 Basis Set

Basis set merupakan deskripsi matematik orbital dalam suatu sistem yang digunakan dalam perhitungan teoritis. Pemilihan basis set yang paling tepat dalam metode *ab initio* menjadi bagian yang sangat penting untuk akurasi dan tingkat kepercayaan dalam hasil perhitungan. Semakin besar basis set menunjukkan semakin kecil ketidakleluasaan elektron dan lebih akuratnya perkiraan eksak orbital molekuler.

Basis set tersusun atas fungsi atom. Terdapat dua tipe fungsi basis yang umum digunakan dalam perhitungan struktur elektronik, yaitu orbital tipe Slater (STO) dan orbital tipe Gaussian (GTO). Orbital tipe Slater berbentuk :

$$\chi_{\zeta, n, l, m}^{(r, \theta, \varphi)} = N Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (3)$$

N adalah konstanta normalisasi dan ζ adalah eksponen orbital, $Y_{l, m}$ adalah fungsi harmonik sferis, l dan m adalah bilangan kuantum momentum angular.

Keunggulan utama pada fungsi-fungsi basis Slater adalah kemampuannya menerangkan kelakuan orbital pada jarak pendek dan panjang. Selanjutnya, secara variasional penentuan orbital akan mempunyai suatu “ekor” eksponensial dengan laju penurunan yang terlalu cepat, juga “perpotongan” pada inti hanya akan benar untuk kombinasi linier khusus orbital Slater.

Selain dalam bentuk koordinat polar, orbital tipe Slater dapat juga ditulis dalam koordinat kartesian, yaitu :

$$\chi_{kmn} = N x^k y^m z^n \exp(-\zeta r) \quad (4)$$

STO biasanya digunakan untuk sistem atom dan diatom yang membutuhkan akurasi yang tinggi dan metode semiempirik yang integral tiga dan empatnya

diabaikan. Orbital tipe gaussian dapat ditulis dalam koordinat polar ataupun dalam koordinat kartesian, sebagai berikut :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{(2n-2-l)}\exp(-ar^2) \quad (5)$$

$$\chi_{kmn} = Nx^k y^m z^n \exp(-ar^2) \quad (6)$$

k , m , dan n menentukan tipe orbital dan a adalah eksponen, yang menentukan energi elektronik orbital.

Untuk mendapatkan akurasi yang tinggi dengan waktu perhitungan yang cepat dilakukan kombinasi linear tertentu dari suatu himpunan yang lengkap dari fungsi basis primitif (*Primitive Gaussian Function*, PGF), yang dikenal sebagai fungsi *Gaussian* terluaskan (CGF – *Contracted Gaussian Function*)

$$\chi^{\text{CGF}} = \sum \alpha_i \chi_i^{\text{PGF}} \quad (7)$$

α_i menyatakan koefisien perluasan. Basis set yang terluaskan akan selalu menghasilkan energi terhitung lebih besar dari harga energi sebelumnya, akibat adanya keterbatasan jumlah parameter variasional dan berkurangnya fleksibilitas basis set. Keuntungan dari penggunaan basis set terluaskan adalah bertambahnya efisiensi komputasi secara signifikan. Basis set yang dipilih untuk perhitungan kimia komputasi mempunyai batasan bahwa basis set harus mempunyai kemampuan untuk meningkatkan efisiensi komputasionalnya dan besarnya akurasi yang hilang masih dalam batas yang bisa diterima.

Jenis basis set yang digunakan untuk perhitungan molekul terdapat beberapa macam. Pada umumnya basis set diturunkan oleh Pople dan Huzinaga. Himpunan basis yang dikembangkan oleh Pople adalah minimal basis set STO-LG, dengan L

adalah *Gaussian* primitif yang diperluas menjadi satu fungsi. Lebih besar L yang digunakan, hasilnya lebih akurat. Semua persamaan basis set dalam bentuk STO-LG merupakan basis set minimal, yang mana basis set tersebut hanya menggambarkan aspek yang paling mendasar dari orbital-orbital. Basis set minimal hanya mengandung sejumlah fungsi yang diperlukan untuk mengakomodasi semua orbital terisi dalam setiap atom. Paling sedikit dibutuhkan tiga fungsi *Gaussian* untuk menyatakan secara baik setiap orbital tipe Slater. Basis set hanya mengandung satu perluasan untuk setiap orbital atomik sehingga bersifat kurang fleksibel (Pranowo, 2003).

3.2 Pemodelan Molekul

Pemodelan molekul merupakan suatu cara untuk menggambarkan atau menampilkan perilaku molekul atau sistem molekul sebagaimana keadaan sesungguhnya. Melalui pemodelan ini diharapkan memudahkan dalam mempelajari dan memahami bangun molekul, sifat-sifat serta perilaku molekul maupun sistem molekul tersebut, terutama sifat-sifat yang sulit teramati dalam eksperimen. Selain itu juga dapat mendukung penelitian maupun studi terhadap molekul tersebut.

Pemodelan molekul merupakan kumpulan atau teknik-teknik untuk memperoleh, menggambarkan dan memanipulasi struktur-struktur dan reaksi-reaksi dari suatu molekul dan sifat-sifatnya yang bergantung pada struktur tiga dimensinya. Pemodelan molekul dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai metode, seperti Mekanika Kuantum, Mekanika Molekul, minimasi energi,

simulasi analisis konformasi serta berbagai metode lainnya yang dapat digunakan untuk mempelajari dan memprediksi perilaku dari suatu sistem molekul.

Model molekul yang umum dikenal ada dua macam, yaitu model molekul dalam bentuk *stick and ball* yang dibuat oleh Dreiding dan model *space filling* yang dibuat oleh Corey, Pauling, dan Koltun. Melalui pemodelan molekul akan mudah dipahami bangun molekul, sifat-sifat serta perilaku molekul (Leach, 1996).

Model digunakan untuk membangun suatu teori yang merupakan jalan sederhana untuk menggambarkan dan memprediksi hasil ilmiah. Model molekul merupakan penggambaran yang tidak persis sama dengan kenyataan dan tidak lengkap. Model dapat berupa penggambaran matematika sederhana atau non matematika penuh untuk memprediksi dan mengerti fenomena tanpa harus bekerja dengan manipulasi matematika yang kompleks.

Pemodelan molekul yang dilakukan dengan tujuan untuk memberikan gambaran tentang perilaku molekul, yang akhirnya digunakan untuk melakukan perhitungan-perhitungan terhadap sifat-sifat fisika dan kimia molekul tersebut. Saat ini pemodelan molekul telah berkembang pesat dan memiliki kaitan erat dengan penggunaan komputer, pemodelan molekul dengan menggunakan komputer memberikan manfaat yang lebih besar daripada pemodelan molekul secara mekanis. Karena dengan komputer ini parameter-parameter yang terdapat pada suatu molekul akan dapat dengan mudah dibuat, perhitungan numeris dapat dilakukan dengan cepat meskipun memerlukan iterasi yang banyak serta penggambaran model yang relatif lebih rumit dan kompleks akan lebih mudah dilakukan (Bintarti, 2008).

3.3 Optimasi Geometri

Optimasi geometri merupakan metode untuk menghitung dan menampilkan struktur molekul dengan energi potensial minimum dan gaya-gaya atomik terkecil. Optimasi geometri dilakukan untuk menentukan struktur molekul yang stabil yang memiliki energi potensial rendah.

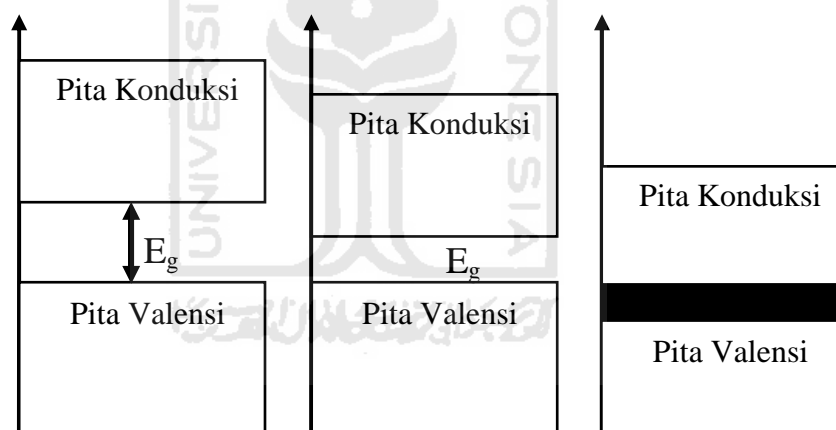
Optimasi geometri untuk mempersiapkan molekul-molekul agar dapat dilakukan perhitungan secara *single point*. Program *hyperchem* melalui geometri optimasi dengan *set-up* koordinat suatu molekul dan berusaha untuk menemukan koordinat baru yang mempunyai energi potensial yang paling rendah.

Optimasi dalam istilah matematika dimaksudkan untuk menyatakan bahwa suatu struktur didapatkan dengan proses perhitungan dengan cara membandingkan struktur yang terhitung dengan struktur sebelumnya. Struktur dimodifikasi agar konsisten dengan informasi parameter yang ada dalam program.

Beberapa prosedur matematika telah digunakan untuk menentukan bagaimana geometri akan berubah dari satu langkah ke langkah berikutnya. Setiap perubahan geometri akan diikuti dengan perhitungan energi. Program yang tersedia akan menyimpan perubahan harga geometri sampai harga spesifik *cut-off* dicapai, pada saat ini molekul dinyatakan telah teroptimasi. Harga *cut-off* spesifik dikenal dengan istilah konvergensi. kriteria konvergensi yang umum adalah perubahan dalam energi, antara struktur terhitung terakhir dengan struktur terakhir kedua yang harus lebih kecil dari 0,5 kjoule (Pranowo, 2001).

3.4 Celah Energi

Interaksi antara atom pada zat padat (solid) membentuk orbital molekul. Orbital ini menghasilkan daerah tingkat energi yang terikat kuat dinamakan pita (*band*) karena prinsip eksklusi Pauli menjaga agar dua elektron dalam atom tidak mempunyai bilangan kuantum yang sama. Energi elektron terendah menempati pita valensi dan terikat pada atom. Energi elektron tertinggi menempati pita konduksi dan mempunyai energi yang cukup untuk melepaskan dari atom dan dapat bergerak bebas. Perbedaan energi antara orbitalnya (contohnya, orbital 1s dan orbital 2s) membentuk jurang pita (*band gap*) dimana pada daerah terlarang ini tidak ditempati oleh elektron (Carter, 2003).



Gambar 6. Pita konduksi dan pita valensi pada berbagai material
(a) Isolator (b) Semikonduktor (c) Konduktor

Pada material organik, karena molekul berinteraksi hanya oleh interaksi lemah dari gaya Van der Waals, bagian atas dari tingkat valensi yang terisi elektron (pita valensi) dan tingkat energi terendah yang tidak terisi elektron (pita konduksi) biasanya dilokalisasi pada tiap molekulnya. Tingkat energi teratas yang terisi dan tingkat energi bawah yang tidak terisi biasanya sering ditulis sebagai HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied*

Molecular Orbital). HOMO dan LUMO diukur berdasarkan aras vakum atau *vacuum level* (VL), yaitu energi teratas dimana elektron dapat lepas dari atom, biasanya digunakan untuk energi referensi (Triyana, 2004).

Pada material semikonduktor mempunyai celah energi yang kecil, sekitar berorde 1 eV (Sze, 2001) dan kemungkinan elektron dapat tereksitasi dari HOMO ke LUMO (Leach, 2001). Celah energi yang begitu kecil, akan sangat menentukan sekali daya serapan yang begitu besar, sehingga senyawa ini akan menjadi detektor inframerah organik dan cahaya tampak yang menghasilkan spektra UV-Vis dan inframerah (Sudanti, 2006). Celah energi dapat diukur dari kurva serapan optikal, sesuai data pada jarak energi tampak.

Berdasarkan eksperimen dalam laboratorium, energi ionisasi material didefinisikan sebagai selisih energi antara *vacuum level* dan ujung energi ikat yang rendah dari HOMO, sedangkan afinitas elektron didefinisikan sebagai selisih energi antara *vacuum level* dan ujung energi ikat yang tinggi dari LUMO. Berdasarkan perhitungan komputasi, HOMO dan LUMO dapat diidentifikasi dengan menemukan titik dimana pada bagian simetri terdapat perubahan dari O (*occupied*) ke V (*virtual*). Data komputasi yang dihasilkan berupa energi HOMO yang bernilai negatif (-). Hal ini menunjukkan bahwa orbital tersebut terisi oleh elektron, sedangkan energi LUMO bernilai positif (+), yang menunjukkan bahwa orbital tersebut tidak terisi oleh elektron. Oleh karena itu, untuk perhitungan celah energi dihitung dari titik 0 eV yang diasumsikan sebagai *vacuum level* (VL). Energi ionisasi dan afinitas elektron dari zat padat didefinisikan sebagai pemisahan energi dari HOMO dan LUMO dari VL (Triyana, 2004).

Dengan hasil eksperimen dan perhitungan komputasi, energi HOMO dan LUMO dapat dihitung, sehingga diperoleh celah energi yang dapat dirumuskan pada persamaan

$$E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (8)$$

dengan E_g adalah energi gap (celah energi).

3.5 Spektroskopi Molekul

Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi cahaya dengan atom atau molekul. Radiasi cahaya adalah suatu radiasi elektromagnet yang memiliki sifat ganda, yaitu sifatnya sebagai partikel dan sebagai gelombang. Sifat gelombang yang terpenting adalah panjang gelombang (λ). Tanda λ menyatakan jarak yang ditempuh oleh gelombang selama satu siklus. Selain itu gelombang juga memiliki amplitudo (A), periode (τ) atau waktu untuk satu siklus sempurna dan frekuensi (ν) yaitu jumlah siklus dalam tiap detik. Hubungan antara panjang gelombang dan frekuensi ditunjukkan pada persamaan

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (9)$$

dimana c adalah kecepatan cahaya.

Cahaya juga dapat dipandang sebagai paket energi yang bergerak dengan kecepatan tinggi, yaitu $3,0 \times 10^8$ m/s. Paket energi ini disebut dengan foton. Besar energi foton menurut persamaan Planck adalah

$$E = h \nu \quad (10)$$

dimana h adalah tetapan Planck yang nilainya $6,63 \times 10^{-34}$ Joule detik. Apabila cahaya kontinu (cahaya dengan semua panjang gelombang yang mungkin)

dilewatkan melalui sebuah prisma, maka cahaya tersebut akan terdispersi. Jika cahaya yang terdispersi ini dilewatkan melalui sel yang mengandung sampel atau molekul, maka cahaya yang keluar menjadi tidak kontinu lagi. Beberapa gelombang cahaya berinteraksi dengan molekul atau atom-atom sampel dan terabsorpsi. Panjang gelombang yang hilang dapat dideteksi dengan menjatuhkan cahaya yang keluar dari sel sampel pada plat fotografi. Energi molekul dinyatakan dalam energi translasi, rotasi, vibrasi, dan elektronik (Sastrohamidjojo,1991).

3.5.1 Spektroskopi Ultraviolet dan Tampak

Spektrum ultraviolet adalah suatu gambar antara panjang gelombang atau frekuensi serapan lawan intensitas serapan (transmitasi atau absorbansi). Cahaya yang dapat dilihat oleh manusia disebut cahaya terlihat/tampak. Spektrum tampak terentang dari sekitar 400 nm (ungu) sampai 750 nm (merah), sedangkan spektrum ultraviolet terentang dari 100 sampai 400 nm.

Serapan cahaya oleh molekul dalam daerah spektrum ultraviolet dan terlihat tergantung pada struktur elektronik dari molekul. Spektra ultraviolet dan terlihat dari senyawa-senyawa organik berkaitan erat transisi-transisi diantara tingkatan-tingkatan tenaga elektronik. Disebabkan karena hal itu, maka serapan radiasi ultraviolet/terlihat sering dikenal sebagai spektroskopi elektronik. Karena elektron dalam molekul memiliki tenaga yang tak sama, maka tenaga yang diserap dalam proses eksitasi dapat mengakibatkan terjadinya satu atau lebih transisi tergantung pada jenis elektron yang terlihat. Transisi-transisi tersebut diklasifikasikan seperti berikut :

1. Transisi $\pi \rightarrow \sigma \rightarrow$ ionisasi

Transisi ini sedikit dipelajari oleh orang-orang organik karena terjadi dalam ultraviolet jauh yaitu 180 nm dan untuk mempelajarinya membutuhkan alat khusus. Daerah ini dikenal daerah Schuman atau ultraviolet vakum. Pada serapan ini elektron-elektron dipromosi ke tingkat tenaga yang lebih tinggi hingga akhirnya ionisasi terjadi hingga memberikan jalur-jalur serapan.

2. Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$

Serapan dari jenis ini disebabkan penterapan tenaga oleh elektron-elektron π dan bergerak dari orbital ikatan ke orbital anti ikatan. Transisi ini menunjukkan pergeseran merah dengan adanya substitusi gugus-gugus yang memberi atau menarik elektron dan dengan kenaikan dalam tetapan dielektrik dari pelarut. Dalam kedua keadaan ini menstabilkan tingkatan tereksitasi polar.

3. Transisi $n \rightarrow \pi^*$

Transisi jenis ini meliputi transisi elektron-elektron hetero atom tak berikatan ke orbital anti ikatan π^* . serapan ini terjadi pada panjang gelombang dan intensitas rendah. Transisi ini menunjukkan pergeseran hipsokromik (biru) dalam pelarut-pelarut yang lebih polar dan dengan substituen-substituen yang bersifat pemberi elektron.

4. Transisi $n \rightarrow \sigma^*$

Senyawa-senyawa jenuh yang mengandung hetero atom seperti oksigen, nitrogen, belerang atau halogen, memiliki (elektron-elektron n – atau $-p$) disamping elektron-elektron σ . senyawa-senyawa hetero atom menunjukkan jalur serapan yang kemungkinan disebabkan oleh transisi elektron-elektron dari

orbital tak berikatan atom-atom hetero ke orbital anti ikatan σ^* . Transisi $n - \sigma^*$ membutuhkan tenaga yang lebih sedikit daripada transisi $\sigma - \sigma^*$. Namun demikian senyawa-senyawa dalam klas ini tidak menunjukkan serapan dalam daerah ultraviolet dekat (Sastrohamidjojo, 2001).

3.5.2 Spektroskopi Inframerah

Spektroskopi inframerah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0.75 – 1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1} . Penyerapan gelombang elektromagnetik dapat menyebabkan terjadinya eksitasi tingkat-tingkat energi dalam molekul. Dapat berupa eksitasi elektronik, vibrasi, atau rotasi.

Transisi yang terjadi di dalam serapan inframerah berkaitan dengan perubahan-perubahan vibrasi di dalam molekul. Banyak para kimiawan yang menggunakan satuan radiasi dalam daerah vibrasi inframerah yang disebut bilangan gelombang ($\bar{\nu}$). Bilangan gelombang dinyatakan sebagai cm^{-1} (kebalikan cm), yang merupakan kebalikan dari panjang gelombang (λ) yang dinyatakan dalam cm. Penggunaan spektroskopi inframerah pada bidang kimia organik hampir menggunakan daerah dari 650 – 4000 cm^{-1} (15,4 – 2,5 μm). Daerah dengan frekuensi lebih rendah 650 cm^{-1} disebut inframerah jauh dan daerah dengan frekuensi lebih tinggi dari 4000 cm^{-1} disebut inframerah dekat. Masing-masing daerah tersebut lebih jauh dan lebih dekat dengan spektrum

tampak inframerah dekat terutama menunjukkan serapan-serapan *harmonic overtones* dari vibrasi pokok yang terdapat dalam daerah normal.

Metode Spektroskopi inframerah ini dapat digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang belum diketahui, karena spektrum yang dihasilkan spesifik untuk senyawa tersebut. Metode ini banyak digunakan karena:

1. Dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsional dalam molekul.
2. Spektrum inframerah yang dihasilkan oleh suatu senyawa adalah khas dan oleh karena itu dapat menyajikan sebuah *fingerprint* (sidik jari) untuk senyawa tersebut.

Ada dua jenis vibrasi yaitu :

1. Vibrasi ulur (*Stretching Vibration*), yaitu vibrasi yang mengakibatkan perubahan panjang ikatan suatu ikatan.
2. Vibrasi tekuk (*Bending Vibrations*), yaitu vibrasi yang mengakibatkan perubahan sudut ikatan antara dua ikatan. Vibrasi tekuk itu sendiri dibagi lagi menjadi empat : *Scissoring, Rocking, Wagging, Twisting*.

Bentuk *scissoring*, di mana atom-atom yang terikat pada atom pusat bergerak saling mendekat dan menjauh satu sama lain, sedangkan dalam *rocking* atom-atomnya bergerak bolak balik dalam bidang. Untuk *wagging*, atom-atomnya bergerak bolak balik keluar bidang atau molekul. Dan akhirnya *twisting*, atom-atom yang terikat pada molekul yang diam, berotasi di sekitar ikatannya (Khopkar, 2003).

3.6 Hipotesis Penelitian

Energi HOMO, energi LUMO, spektra inframerah dan spektra transisi elektronik dari senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dapat dihitung dengan metode *ab initio* dengan perangkat lunak simulasi dan pemodelan molekul yang dikeluarkan oleh *HyperChem* untuk *windows* versi 7.0.



BAB IV

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium Kimia Komputasi AIC FMIPA Universitas Gadjah Mada. Pada penelitian ini digunakan perangkat komputer serta dilakukan pengambilan data dengan metode *ab initio* tingkat HF.

4.1 Alat yang digunakan

4.1.1 Perangkat Keras

Peralatan yang digunakan adalah perangkat komputer dengan spesifikasi sebagai berikut

1. Prosesor Intel Pentium 4 CPU 3.00 GHZ
2. *Random Access Memory* (RAM) 512 MB
3. Hardisk 40 GB

4.1.2 Perangkat lunak

Prosedur penelitian meliputi pemodelan struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I), optimasi geometri, spektra ultraviolet serta spektra inframerah menggunakan program-program

1. *Hyperchem 7.0* untuk *Windows*

Digunakan untuk memodelkan molekul kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dan optimasi geometri struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) sehingga diperoleh koordinat kartesian atom-atom penyusunnya.

2. *Gaussian 98* untuk *Windows*

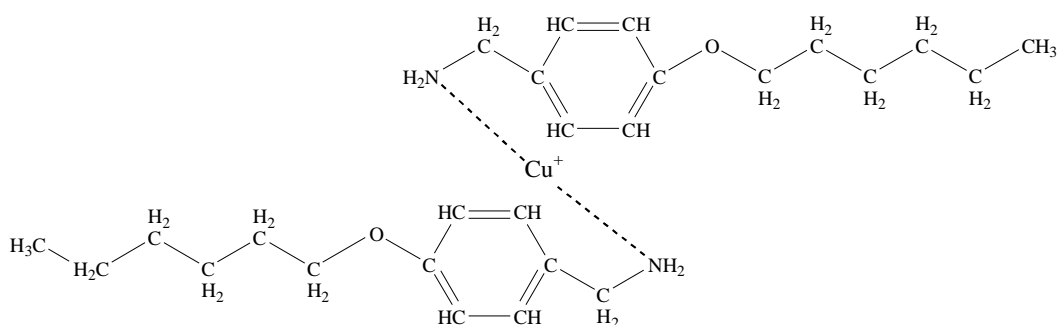
Digunakan untuk optimasi geometri dan vibrasi struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) sehingga diperoleh struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) yang stabil dan intensitas serapan inframerah.

3. Chemcraft

Digunakan untuk mengplotkan data frekuensi vibrasi kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) menjadi spektra inframerah (intensitas vs bilangan gelombang).

4.2 Bahan yang digunakan

Pada penelitian ini digunakan struktur senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) yang diperoleh dari Penelitian yang dilakukan Lequerica, Baena dan Espinet pada tahun 2007. Struktur senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) ditunjukkan pada gambar 7.



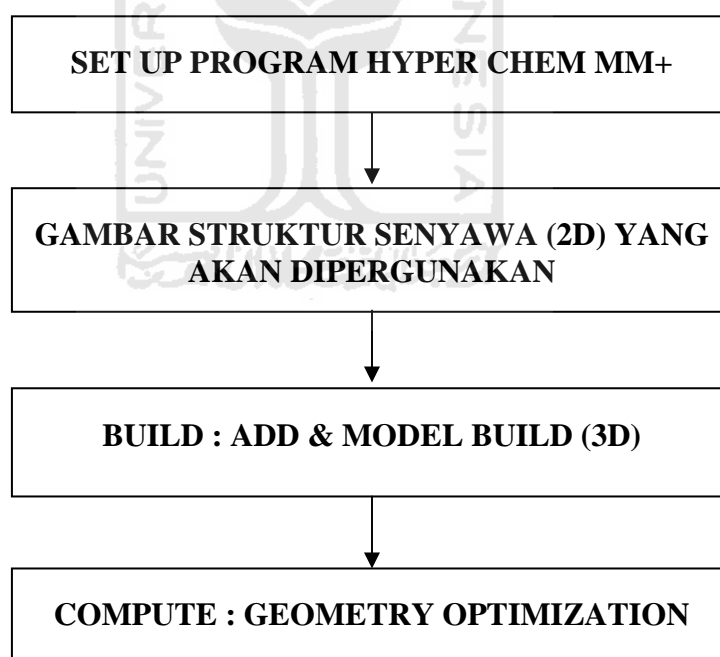
Gambar 7. Struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)

4.3 Cara Kerja

4.3.1 Optimasi Geometri dengan Metode MM+

Dilakukan optimasi geometri MM+ dengan pendekatan kimia kuantum dengan menggunakan program *HyperChem* untuk *Windows* versi 7.0 diatur sebagai berikut :

1. *Set up* : MM+, option : *electrostatic = bond dipoles, cutoffs= none, components = bond, angle, torsion, non-bonded, electrostatic, hydrogen bonded.*
2. *Compute, Geometry optimization* : *Algorithm = Polak Ribiere, RMS (Root Mean Square), Gradien of 0.01 kcal(Å/mol)*

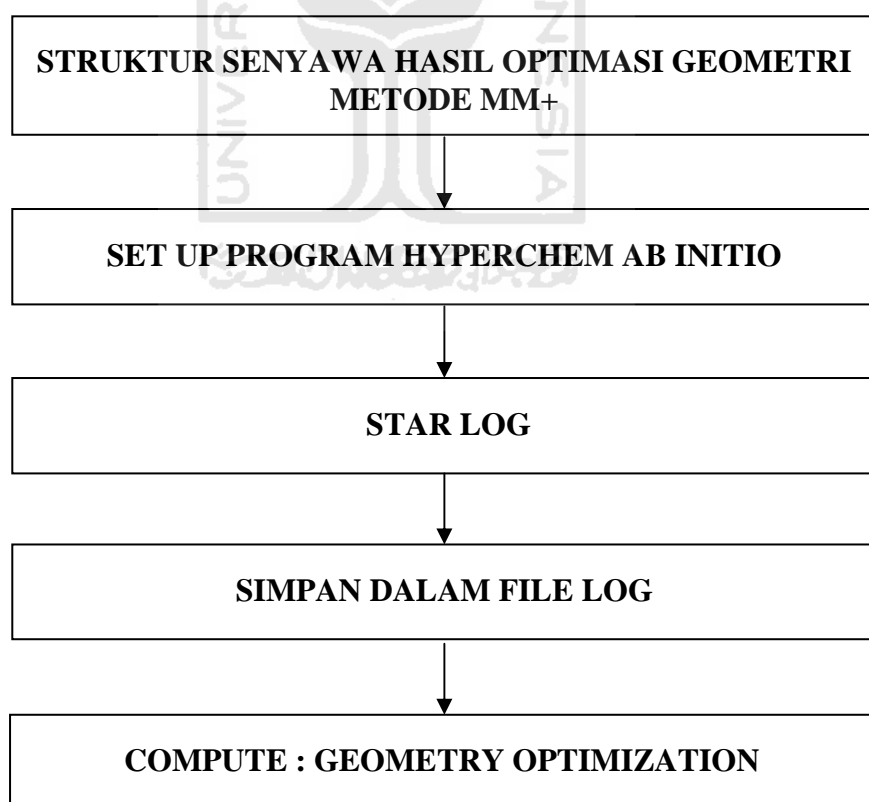


Gambar 8. Diagram alir prosedur optimasi geometri struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dengan metode MM+.

4.3.2 Optimasi Geometri dengan Metode Ab-Initio

Dilakukan optimasi geometri ab Initio dengan pendekatan kimia kuantum dengan menggunakan program *HyperChem* untuk *Windows* versi 7.0 diatur sebagai berikut :

1. *Set up* : ab initio, option : *Convergence Limit* = $1e^{-5}$, *Iteration Limit* = 10000, *Total Charge* = 1, *Spin Multiplicity* = 1, *Spin Pairing* = *RHF*, *Advanced Option* = *projected huckel*, *Extra Basis Function*, *Apply Basis Set*, *acceleration curve* = yes (x).
2. *Compute, Geometry optimization* : *Algorithm* = *Polak Ribiere*, *RMS (Root Mean Square)*, *Gradien of* 0.1 kcal ($\text{\AA}/\text{mol}$)



Gambar 9. Diagram alir prosedur optimasi geometri struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dengan metode ab initio.

4.3.3 Perhitungan Transisi Elektronik dengan Spektra UV

Dilakukan perhitungan spektra transisi elektronik dari struktur senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) yang telah teroptimasi menggunakan program *HyperChem* untuk *windows* versi 7.0 dengan cara *compute*, kemudian perhitungan *single point* menggunakan metode *ab initio*. Perhitungan dilakukan dengan menjalankan secara bersamaan *Restricted Hartree-Fock* (RHF) dengan *Configuration Interaction* (CI)-*single excited* dengan batasan energi HOMO LUMO. Setelah perhitungan dijalankan akan dihasilkan spektrum transisi elektronik berupa panjang gelombang dan intensitas serapan berupa kekuatan osilasi yang berupa diagram spektra diskontinyu. Data hasil perhitungan disimpan dalam *file log*.

4.3.4 Perhitungan Spektra Vibrasi menggunakan Perhitungan Ab initio

Dilakukan perhitungan spektra vibrasi dari struktur senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) yang telah teroptimasi menggunakan program *gaussian 98 W* diatur sebagai berikut :

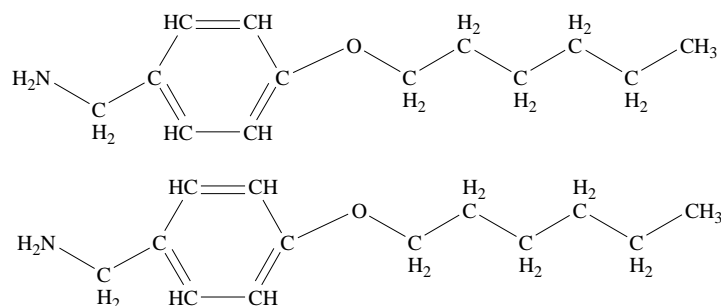
1. *Job type : Frequency*
2. *Method : Ground State, Hartree Fock, Restricted, Charge=1, Spin=singlet*
3. *Basis set : STO-3G*
4. *General Option : - Mix HOMO LUMO in initial guess*
- Write connectivity
5. *Submit*

BAB V

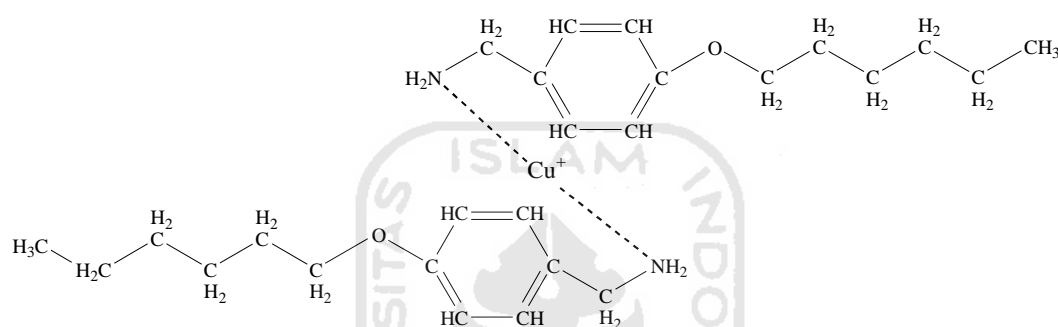
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan penentuan spesifikasi struktur awal kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I). Struktur awal kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) di optimasi geometri dengan metode *ab initio* pada tingkat HF dengan basis set STO-3G, dilanjutkan dengan perhitungan transisi elektronik dan frekuensi vibrasi inframerah. Dari hasil perhitungan tersebut kemudian dapat ditentukan celah energi kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I). Penggunaan metode *ab initio* tingkat HF dengan basis set minimal didasarkan pada akurasi dan waktu hitung yang relatif pendek.

Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) digambar dalam bentuk 2D, kemudian dilanjutkan menjadi struktur 3D menggunakan program *Hyperchem 7.0*. Pemodelan molekul kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dilakukan untuk memberikan gambaran tentang perilaku molekul tersebut, yang pada akhirnya digunakan untuk melakukan perhitungan-perhitungan terhadap sifat-sifat fisika molekul tersebut. Pemodelan molekul tersebut mencerminkan bentuk nyata dari molekul itu sendiri dilihat dari bentuk dan tampilan struktur 3 dimensinya. Adapun contoh struktur 2D senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) sesuai gambar sebagai berikut :



Gambar 10. Struktur 2 dimensi bis-4-heksiloksibenzilamin



Gambar 11. Struktur 2 dimensi kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)

5.1 Optimasi Geometri

Dalam penelitian ini dilakukan perhitungan energi total dari optimasi geometri struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I). Tujuan optimasi geometri ini adalah untuk menghitung energi terendah dan gaya-gaya atomik terkecil serta untuk menampilkan struktur molekul, sedemikian rupa sehingga mendekati struktur yang sebenarnya atau paling stabil di alam dengan energi yang minimal.

Untuk mendapatkan konformasi yang stabil dari senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) maka terlebih dahulu dilakukan optimasi geometri dengan menggunakan metode MM+. Pada prinsipnya tujuan dari MM+

adalah untuk meramalkan energi yang berkaitan dengan konformasi tertentu dari molekul. Waktu perhitungan MM+ tidak lama, karena hanya dilakukan oleh medan gaya didasarkan pada pendekatan born-openheimer, yaitu memisahkan sumbangan gerak elektron terhadap energi potensial molekul. Hanya atom-atom hidrogen terkoneksi pada heteroatom yang diikutkan dalam perhitungan. Metode MM+ merupakan metode sederhana yang digunakan untuk memudahkan perhitungan metode selanjutnya yaitu *ab initio*.

Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) yang telah dioptimasi geometri dengan MM+ selanjutnya dilakukan optimasi dengan menggunakan metode *ab initio* dengan basis set STO-3G.

Perintah optimasi geometri dengan nilai batas gradien yang lebih kecil dari 0,1 kkal/(Å.mol) akan memberikan hasil yang lebih bagus tetapi memakan waktu yang lebih lama karena senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) merupakan senyawa makro molekul yang terdiri dari 73 atom, maka untuk efisiensi waktu ditentukan batas energi gradien adalah 0,1 kkal/(Å.mol).

Semakin besar muatan ion maka semakin mudah mempolarisasikan elektron pada ligan sehingga strukturnya semakin stabil. Struktur yang stabil adalah struktur yang gaya tarik menarik dan gaya tolak menolak pada keadaan seimbang, sehingga energi interaksinya menjadi minimum atau energi potensialnya semakin kecil. Semakin besar penurunan energi potensialnya semakin besar pula energi disosiasi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan antar atom pada keadaan yang stabil.

Hasil optimasi geometri adalah suatu kumpulan data di dalam sebuah berkas yang disebut *log files*, di dalamnya tercantum data-data perhitungan yang penting termasuk data energi hasil optimasi geometri dalam penelitian ini dapat disajikan dalam tabel 1. Prinsip dasar dalam perhitungan energi total untuk molekul *cu-bis-4-heksiloksibenzilamin* adalah sebagai berikut

$$\Delta E_{total} = E_{produk} - E_{reaktan} \quad (11)$$

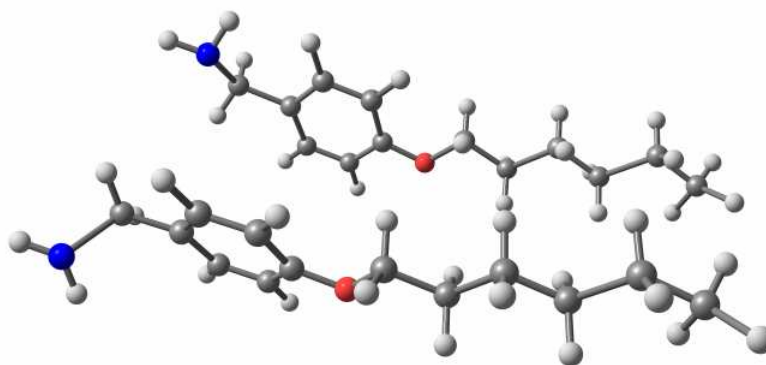
di mana ΔE mencerminkan total energi potensial minimum struktur molekul, E_{produk} adalah energi total senyawa produk dan $E_{reaktan}$ adalah energi total senyawa reaktan.

Tabel 1. Energi Hasil Optimasi Geometri

$E_{Cu \text{ bis-4-heksiloksibenzilamin}}$ (kkal/mol)	$E_{(bis \text{ 4-heksiloksibenzilamin})}$ (kkal/mol)	E_{Cu} (kkal/mol)	ΔE (kkal/mol)
-1802610,35	-785777,81	-1009612,87	-7219,67

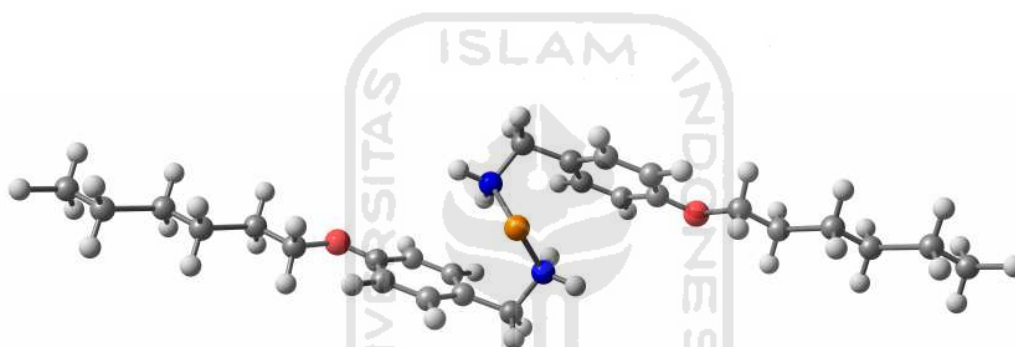
Energi minimal serta keadaan yang paling stabil dari kompleks *bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)* ditunjukkan oleh besar energi total hasil optimasi geometri sebesar -7219,67 kkal/mol.

Optimasi geometri dengan menggunakan metode *ab initio* tingkat HF basis set minimal STO-3G menghasilkan kompleks *bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)* seperti pada gambar berikut :



Gambar 12. Senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin teroptimasi

● Karbon(C), ● Nitrogen (N), ● Oksigen (O), ● Hidrogen (H)



Gambar 13. Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) teroptimasi

● Karbon(C), ● Nitrogen (N), ● Oksigen (O), ● Tembaga(Cu), ● Hidrogen (H)

Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) memiliki bentuk planar dikarenakan ikatan antara atom Cu-N.

5.2 Celah Energi

Energi *gap* suatu molekul merupakan sifat fisik dari molekul tersebut dimana pada tingkatan energi tersebut sangat potensial elektron untuk berinteraksi. Celah energi yang begitu kecil, akan sangat menentukan sekali daya

serapan yang begitu besar, sehingga senyawa ini akan menjadi detektor inframerah organik dan cahaya tampak yang menghasilkan spektra ultraviolet dan inframerah.

HOMO adalah orbital tertinggi pada pita valensi yang ditempati elektron. LUMO adalah orbital terendah pada pita konduksi yang tidak terisi elektron. Energi HOMO adalah energi ionisasi bahan yang membatasi perbedaan energi antara tingkat vakum (*Vacuum Level*) dengan tepi bawah energi ikat dari orbital HOMO sedangkan energi LUMO adalah afinitas elektron yang membatasi perbedaan energi antara tingkat vakum (*Vacuum Level*) dengan tepi atas energi ikat dari orbital LUMO.

Energi HOMO dan energi LUMO bermanfaat untuk mengenali sifat semikonduktor berdasarkan *gap* energi pita valensi (HOMO) dan pita konduksi (LUMO). Semikonduktor merupakan bahan dengan konduktivitas listrik yang berada pada isolator dan konduktor. Pada temperatur yang sangat rendah, sebuah semikonduktor bersifat sebagai isolator namun pada temperatur ruangan bersifat konduktor. Semakin kecil celah energi maka sifat konduktivitas listrik semakin baik.

$\Delta H (-)$ disebabkan proses eksotermis akibat dari energi ionisasi yang terjadi pada orbital HOMO sedangkan pada orbital LUMO terjadi proses endotermis akibat dari afinitas elektron sehingga $\Delta H (+)$.

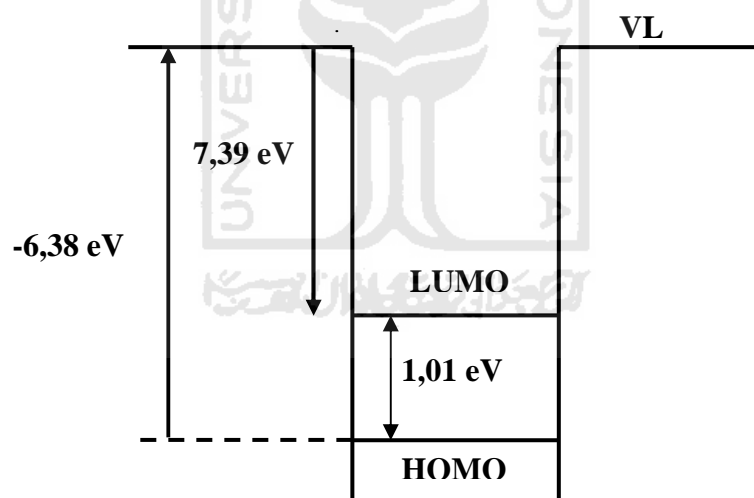
Berdasarkan hasil optimasi geometri, diperoleh output data orbital-orbital molekul dimana dari hasil perhitungan komputasi tersebut dapat diketahui nilai

energi HOMO-LUMO struktur kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) teroptimasi sehingga energi *gap*nya pun dapat ditentukan.

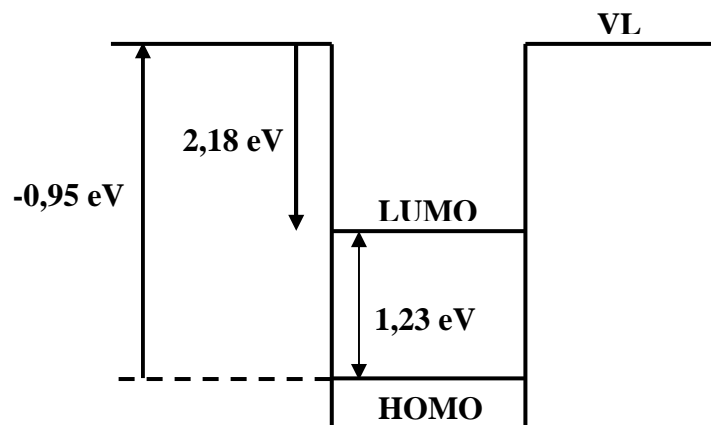
Nilai energi HOMO-LUMO kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) berdasarkan perhitungan komputasi dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 2. Energi HOMO-LUMO

Struktur	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Celah energi (E_g)
Bis-4-heksiloksibenzilamin	-6,38	7,39	1,01
Cu-bis-4-heksiloksibenzilamin	-0,95	2,18	1,23



Gambar 14. Diagram energi *gap* bis-4-heksiloksibenzilamin menggunakan basis set STO-3G



Gambar 15. Diagram energi *gap* kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) menggunakan basis set STO-3G

Dalam hasil perhitungan komputasi, orbital molekul energi HOMO berada di bawah 0 eV sedangkan untuk energi LUMO berada di atas 0 eV. Menurut Hill dan Kahn (1998), energi ionisasi suatu material didefinisikan sebagai selisih energi antara VL dengan ujung pita energi dari HOMO, sedangkan afinitas elektron didefinisikan sebagai selisih energi antara VL dengan ujung pita energi dari LUMO.

Berdasarkan hasil perhitungan komputasi, VL berada pada nilai 0 eV. Oleh karena itu, berdasarkan tabel tersebut dapat dideskripsikan sebagai berikut : pada senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin diperlukan energi sebesar -6,38 eV untuk melepaskan elektron sampai VL dan untuk menangkap elektron sampai VL dilepas energi sebesar 7,39 eV, sehingga diperoleh energi *gap* sebesar 1,01 eV. Sedangkan pada senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) diperlukan energi sebesar -0,95 eV untuk melepaskan elektron sampai VL dan untuk menangkap elektron sampai VL dilepas energi sebesar 2,18 eV, sehingga diperoleh energi *gap* sebesar 1,23 eV. Berdasarkan hasil penelitian dengan

menggunakan perhitungan komputasi senyawa kompleks bis 4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) termasuk semikonduktor organik.

5.3 Serapan Ultraviolet

Selisih energi HOMO-LUMO menggambarkan kemudahan suatu sistem molekul untuk mengalami eksitasi ke keadaan elektronik yang lebih tinggi. Selisih energi HOMO-LUMO yang lebih rendah akan mencerminkan kemudahan dalam proses terjadinya eksitasi elektron sehingga sifat kepekaannya terhadap cahaya (fotosensitivitas) akan cenderung lebih kuat.

Sensitivitas suatu senyawa terhadap radiasi sinar ultraviolet *visible* dipengaruhi oleh transisi elektronik yang terjadi. Jika senyawa tersebut dikenai sinar dengan panjang gelombang yang sesuai maka akan terjadi transisi elektronik dari orbital molekul yang ditempati elektron menuju ke tingkat orbital yang tidak ditempati elektron.

Transisi di daerah tampak atau ultraviolet adalah transisi elektronik (*electronic transition*). Hal ini dikaitkan dengan lompatan elektron dari orbital molekul terisi penuh (terisi) ke orbital molekul yang kosong yang lebih tinggi energinya. Kebolehjadian transisi ΔE yang paling mungkin akan timbul pada promosi satu elektron dari orbital molekul terisi yang paling tinggi ke orbital tak terisi yang ada yang terendah.

Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) mempunyai ikatan rangkap terkonjugasi yang memungkinkan terjadinya proses serapan gelombang elektromagnetik untuk mengeksitasi elektron-elektron dari tingkat

dasar ke kondisi eksitasi. Panjang gelombang yang diserap oleh senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) terkait dengan beda energi kedua tingkat tersebut. Pada saat elektron-elektron dari tingkat eksitasi kembali ke tingkat dasar akan memancarkan sinar sesuai dengan panjang gelombang yang telah diserap.

Senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) memiliki kemampuan menyerap sinar ultraviolet pada panjang gelombang tertentu sebagai akibat adanya gugus-gugus fungsional yang dapat menghasilkan transisi elektronik yang besar energinya sesuai dengan rentang energi sinar ultraviolet. Tiap transisi memiliki intensitas berbeda dalam menyerap sinar ultraviolet dan menjadi acuan dari kemampuan suatu kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dalam menyerap sinar ultraviolet adalah panjang gelombang serapan sinar ultraviolet dengan intensitas maksimal atau yang biasa disebut panjang gelombang serapan maksimal.

Data yang dihasilkan adalah spektra diskontinyu berupa pita-pita diskret pada panjang gelombang tertentu yang menunjukkan intensitas serapan akibat terjadinya eksitasi elektronik dari suatu senyawa. Panjang gelombang maksimum ditunjukkan dengan intensitas yang paling tinggi yang berarti semakin besar intensitasnya maka semakin banyak foton yang diserap akibat radiasi elektromagnetik.

Radiasi ultraviolet yang dipancarkan adalah merupakan paket-paket energi yang menyerupai partikel atau yang disebut foton/kuantum. Energi suatu foton

berbanding langsung dengan frekuensinya (lebih banyak gelombang persatuan waktu berarti lebih tinggi energinya).

Data spektra transisi elektronik ditunjukkan pada tabel di bawah ini.

Tabel 3. Spektra Transisi Elektronik

Senyawa	Spektra transisi elektronik		
	λ maks	ν (Hz)	E (eV)
Bis-4-heksiloksibenzilamin	105,70	$2,83 \times 10^{15}$	11,72
Cu-4-heksiloksibenzilamin	108,42	$2,76 \times 10^{15}$	11,42

Energi cahaya terkuantitasikan atau energi foton ini untuk menunjukkan adanya efek fotolistrik di dalam suatu molekul. Efek fotolistrik adalah proses terpentalnya elektron dari permukaan logam oleh cahaya, dengan adanya efek fotolistrik ini menyebabkan terjadinya proses konduksi listrik pada semikonduktor. Karena pengaruh medan listrik elektron tersebut akan memiliki energi kinetik dan dapat mengalirkan arus listrik. Semakin rendah energi foton maka semakin mudah suatu elektron terpental dari pita valensi ke pita konduksi dari suatu logam.

Energi serapan radiasi (foton) yang didapat untuk senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin adalah sebesar 11,72 eV sedangkan senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) sebesar 11,42 eV. Terlihat bahwa energi sebagai fungsi panjang gelombang, akan semakin besar dengan semakin pendek/kecilnya panjang gelombang dari absorpsi foton, disamping itu intensitaspun juga akan semakin besar dengan banyaknya foton yang diserap.

Panjang gelombang yang diperoleh untuk senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin adalah sebesar 105,70 nm sedangkan kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) sebesar 108,42 nm. Terlihat bahwa senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) mengalami pergeseran merah yakni pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih panjang, dengan selisih panjang gelombang sebesar 2,72 nm. Pada pergeseran tersebut terjadi proses eksitasi yang mengakibatkan terjadinya transisi elektron yaitu transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dan memiliki energi yang lebih rendah sehingga lebih mudah terpengaruh dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi dan lebih mudah menghantarkan arus listrik.

5.4 Spektra Inframerah

Spektroskopi inframerah merupakan suatu teknik pengukuran absorpsi molekul yang didasarkan pada transisi vibrasi gugus fungsi pada molekul tersebut. Karena sifat dasar perhitungan komputasi dilibatkan, perhitungan frekuensi vibrasi inframerah dikatakan akurat jika hanya pada titik minimum global pada energi potensial permukaan. Jadi, pada perhitungan frekuensi vibrasi inframerah harus dilakukan pada struktur teroptimasi. Oleh karena itu, sebelum melakukan perhitungan frekuensi vibrasi inframerah dilakukan optimasi geometri sehingga diperoleh spektra inframerah dari struktur molekul yang stabil.

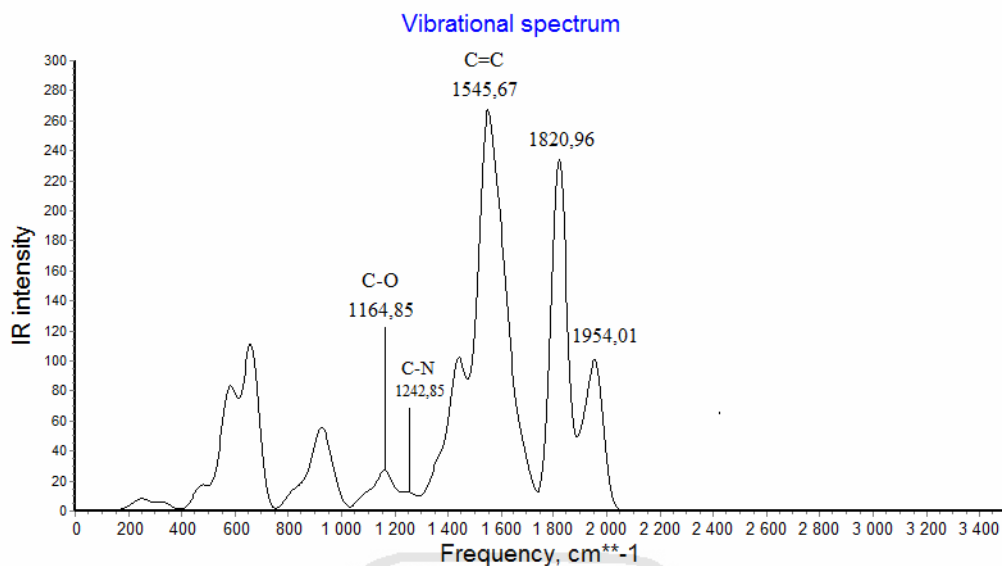
Atom N sebagai atom donor elektron yang berinteraksi langsung dengan logam sebagai atom pusatnya yang merupakan atom akseptor elektron. Perubahan perbedaan frekuensi vibrasi terjadi karena penambahan logam sebagai atom pusat.

Spektra vibrasi juga bermanfaat sebagai petunjuk yang sensitif tentang perubahan baik pada geometri maupun struktur elektronik akibat adanya interaksi molekul. Semakin besar perubahan spektra inframerah maka semakin mudah molekul tersebut untuk bervibrasi dan juga sebaliknya.

Spektra vibrasi inframerah untuk kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) telah dihitung pada pendekatan harmonik menggunakan metode *ab initio* tingkat Hartree-Fock. Perhitungan frekuensi vibrasi inframerah kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) teroptimasi menghasilkan nilai berupa bilangan gelombang dan intensitas inframerah.

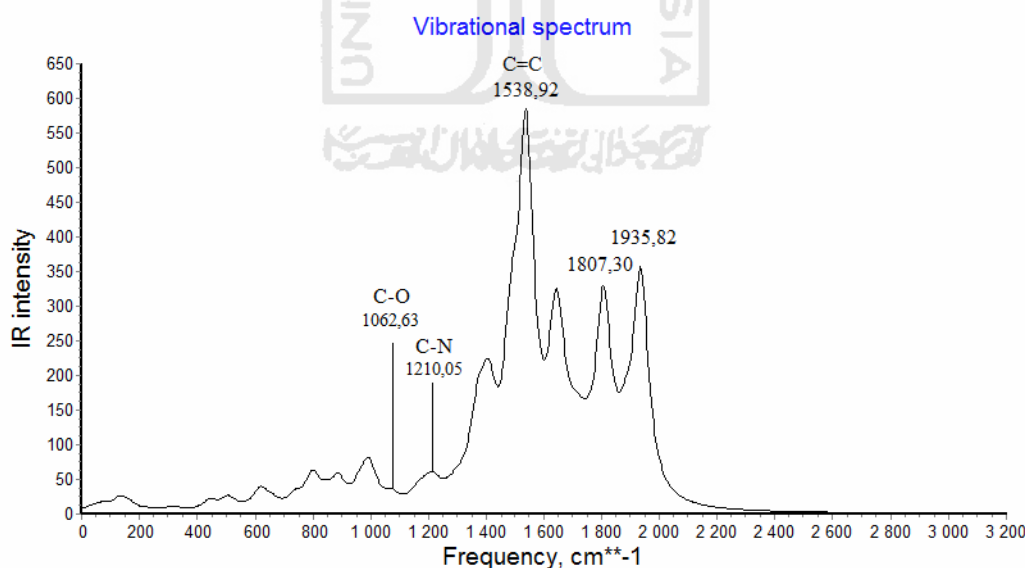
Kedudukan pita serapan dinyatakan dalam bilangan gelombang ν yang mempunyai hubungan dengan panjang gelombang λ , yaitu $\nu = 1/\lambda$, dimana ν adalah bilangan gelombang yang dinyatakan dengan satuan cm^{-1} , dan λ adalah panjang gelombang yang dinyatakan dalam satuan cm.

Gugus C=C, C-O, dan C-N yang diperoleh ditampilkan dalam gambar 16 dan 17. Gugus ini dipilih karena merupakan gugus utama dari senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I).



Gambar 16. Spektra inframerah bis-4-heksiloksibenzilamin

Dari grafik di atas menunjukkan senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin memiliki serapan gugus C=C pada $1545,67 \text{ cm}^{-1}$, gugus C-O pada $1164,85 \text{ cm}^{-1}$, dan gugus C-N pada $1242,85 \text{ cm}^{-1}$.



Gambar 17. Spektra inframerah kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)

Dari gambar 17 menunjukkan senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) memiliki serapan gugus C=C pada $1538,92 \text{ cm}^{-1}$,

gugus C-O pada $1062,63 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus C-N pada $1210,05 \text{ cm}^{-1}$. Dari perbandingan kedua spektra inframerah di atas dapat disimpulkan bahwa senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) mengalami pergeseran merah yakni pergeseran ke frekuensi yang lebih rendah, dengan perbedaan frekuensi gugus C=C sebesar $6,75 \text{ cm}^{-1}$, gugus C-O sebesar $102,22 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus C-N sebesar $32,8 \text{ cm}^{-1}$. Pergeseran tersebut menghasilkan energi yang rendah dan memiliki struktur yang lebih stabil.



BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dengan menggunakan metode *ab initio* tingkat HF diperoleh kesimpulan sebagai berikut :

1. Energi *gap* dari senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) adalah 1,23 eV sedangkan bis-4-heksiloksibenzilamin sebesar 1,01 eV. Semakin kecil energi *gap* sifat konduktivitas listriknya semakin baik. Hasil penelitian tersebut senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) termasuk semikonduktor organik.
2. Berdasarkan hasil analisis ultraviolet senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) mengalami pergeseran merah dibandingkan dengan senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin, dengan selisih panjang gelombang sebesar 2,72 nm. Pada pergeseran tersebut terjadi proses eksitasi yang mengakibatkan terjadinya transisi elektron yaitu transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dan memiliki energi yang lebih rendah sehingga lebih mudah terpental dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi dan lebih mudah menghantarkan arus listrik.
3. Berdasarkan hasil analisis inframerah senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) mengalami pergeseran merah dibandingkan dengan senyawa bis-4-heksiloksibenzilamin, dengan perbedaan frekuensi gugus C=C sebesar $6,75 \text{ cm}^{-1}$, gugus C-O sebesar

102,22 cm^{-1} dan gugus C-N sebesar 32,8 cm^{-1} . Pergeseran tersebut menghasilkan energi yang rendah dan memiliki stuktur yang lebih stabil.

6.2 Saran

1. Perlu dilakukan perolehan parameter sifat optik dari senyawa kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dengan metode eksperimen di laboratorium.
2. Perlu dipelajari kembali kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) ini dengan memakai metode yang lain.



DAFTAR PUSTAKA

- Ardhian, A., 2008, *Kajian Teoritis Kompleks Cobalt(II) dan Copper(II) Porphyrin Sebagai Aplikasi Semikonduktor Organik dengan Menggunakan Metode Mekanika Kuantum Ab Initio*, Skripsi FMIPA UGM, Jogjakarta.
- Bintarti, A., 2008, *Perhitungan Celah Energi Struktur Copper Phthalocyanine dengan Menggunakan Metode Ab Initio*, Skripsi FMIPA UGM, Jogjakarta.
- Brutting, W., 2005, *Physics of Organic Semiconductor*, Wiley-vc Verlag GmbH and Co KGaA, Weinheim.
- Carter, A.R., 2003, *Optimizing Polymeric Field-Effect Devices*, Department of Physics, The College of Wooster, USA.
- Dogra, S.K., 1990, *Kimia Fisika dan Soal-Soal*, UI-Press, Jakarta.
- Goodman, J.M., 1998, *Chemical Applications of Molecular Modelling*, The Royal Society of Chemistry Cambridge.
- Harnowo, 2002, *Studi Mekanisme Migrasi Proton Ganda pada Ikatan Hidrogen dengan Metode Ab Initio*, Skripsi FMIPA UGM, Jogjakarta.
- Hill, I.G., and Kahn, A., 1998, *Energy Level Alignment at Interfaces of Organic Semiconductor Heterostructures*, Journal of Applied Physics, Vol 84 number 10.
- Khopkar, S.M., 2003, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI-Press, Jakarta.
- Leach, A.R., 1996, *Molecular Modelling : Principles and Applications*, Addison Wesley Longman, London.
- Leach, A.R., 2001, *Molecular Modeling, Principle and application* 2nd Ed, Longman, Singapore.
- Lequerica, M.C., Baena, M.J., and Espinet, P., 2007, *Ionic metallomesogens derived from silver(I) bis-amine complexes: Structure and mesogenic behavior*, IU CINQUIMA/Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid. E-47071 Valladolid, Spain
- Pranowo, H.D., 2001, *Kimia Komputasi*, Pusat Kimia Komputasi Indonesia Austria, Kimia FMIPA UGM, Jogjakarta.
- Sartika, D., 2007, *Analisis HKSA Senyawa Penghambat GAO dari Turunan 4-substitusi 3-hidroksi-1H-pirol-2,5-dion dengan Deskriptor Muatan ϵ_{HOMO}*

ϵ_{LUMO} dan Momen Dipol Menggunakan Perhitungan Metode AM1, Skripsi FMIPA UII, Jogjakarta.

Sastrohamidjojo, H., 2001, *Spektroskopi*, Liberty, Jogjakarta.

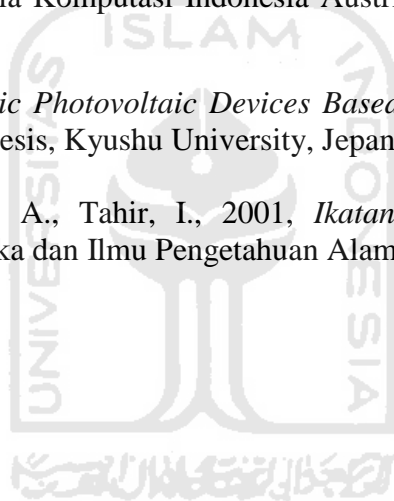
Sudanti, S., 2006, *Kajian Teoritis Untuk Menentukan Celah Energi Porfirin Terkonjugasi Atom Perak dan Tembaga dengan Menggunakan metode Mekanika Kuantum Semiempiris ZINDO/1*, Skripsi FMIPA UGM, Jogjakarta.

Sze, S.M., 2001, *Semiconductor Devices, Physics and Technology 2nd Edition*, John Wiley & Sons, INC.

Tahir, I., Wijaya, K., Roto, 2007, *Analisis Spektra Transisi Elektronik Senyawa Tabir Surya MAA'S GLY pada Konfigurasi Dimer dan Konfigurasi Solut-Etanol*, Pusat Kimia Komputasi Indonesia Austria, Kimia FMIPA UGM, Jogjakarta.

Triyana, K., 2004, *Organic Photovoltaic Devices Based on Phthalocyanine and Perylene*, Ph. D Thesis, Kyushu University, Jepang.

Yahya, U., Setyopratiwi, A., Tahir, I., 2001, *Ikatan Kimia*, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam UGM, Jogjakarta.



Lampiran 1. Koordinat Kartesian Atom-Atom Penyusun Bis-4-heksiloksibenzilamin dari Hasil Seleksi Program *HyperChem 7.0 for Windows*

Atom	Z	Coordinates (Angstrom)		
		x	y	z
1	6	-4.86660000	-0.02250000	-1.39400000
2	6	-4.50450000	1.26550000	-1.00150000
3	6	-3.20670000	1.70670000	-1.12910000
4	6	-2.21990000	0.86310000	-1.65480000
5	6	-2.57260000	-0.42100000	-2.05350000
6	6	-3.88740000	-0.84600000	-1.92220000
7	6	-6.31540000	-0.49180000	-1.27280000
8	7	-7.08420000	-0.13900000	-2.50210000
9	8	-0.94470000	1.42620000	-1.73340000
10	6	0.09610000	0.51720000	-2.12000000
11	6	1.43070000	1.29050000	-2.04590000
12	6	2.64020000	0.39380000	-2.37840000
13	6	3.97100000	1.17140000	-2.31530000
14	6	5.19250000	0.27100000	-2.59300000
15	6	6.51810000	1.05160000	-2.53940000
37	6	-3.01770000	-1.79850000	2.32770000
38	6	-2.89520000	-0.44180000	2.62270000
39	6	-4.39060000	-2.47370000	2.30920000
40	7	-4.44700000	-3.55120000	1.28440000
41	6	-1.65960000	0.16590000	2.65890000
42	6	-0.49990000	-0.57260000	2.39570000
43	6	-0.61400000	-1.92600000	2.09940000
44	6	-1.86620000	-2.52259900	2.07140000
45	8	0.69060000	0.15680000	2.45650000
46	6	1.87820000	-0.60780000	2.20800000
47	6	3.08020000	0.35530000	2.31130000
48	6	4.41800000	-0.36680000	2.05390000
49	6	5.62080000	0.59560000	2.12480000
50	6	6.96070000	-0.12330000	1.86510000
51	6	8.16220000	0.83660000	1.92430000
31	1	4.07570000	1.62330000	-1.33100000
32	1	5.21910000	-0.53300000	-1.86040000
33	1	5.08530000	-0.19080000	-3.57240000
34	1	7.35970000	0.39000000	-2.72080000
35	1	6.53350000	1.83550000	-3.29000000
36	1	6.65270000	1.51210000	-1.56550000
16	1	-5.25220000	1.92820000	-0.58300000
17	1	-2.92470000	2.70440000	-0.82090000
18	1	-1.83940000	-1.09740000	-2.46410000
19	1	-4.14740000	-1.84790000	-2.24100000
20	1	-6.34640000	-1.57700000	-1.16790000
21	1	-6.76400000	-0.06060000	-0.37180000
22	1	-8.07080000	-0.39210000	-2.32470000
23	1	-7.09140000	0.89230000	-2.56970000
24	1	0.12800000	-0.34810000	-1.44930000
25	1	-0.06320000	0.14450000	-3.13770000
26	1	1.39060000	2.12930000	-2.73740000
27	1	1.54000000	1.69870000	-1.04340000
28	1	2.67530000	-0.43710000	-1.67660000
29	1	2.51640000	-0.03000000	-3.37300000
30	1	3.94800000	1.98260000	-3.03980000
52	1	-3.78260000	0.14560000	2.82340000
53	1	-4.58830000	-2.93700000	3.28000000
54	1	-5.16160000	-1.71150000	2.15700000
55	1	-5.40660000	-3.93420000	1.29970000
56	1	-4.36390000	-3.09770000	0.35980000
57	1	-1.56410000	1.21930000	2.88450000
58	1	0.25760000	-2.52570000	1.89020000
59	1	-1.94940000	-3.57660000	1.83720000
60	1	1.98470000	-1.41740000	2.93830000
61	1	1.85260000	-1.06150000	1.21140000
62	1	2.94920000	1.15730000	1.58860000
63	1	3.08720000	0.80580000	3.30140000
64	1	4.54690000	-1.16100000	2.78650000
65	1	4.39070000	-0.83610000	1.07240000
66	1	5.48930000	1.38810000	1.39080000
67	1	5.64770000	1.06680000	3.10510000
68	1	7.09330000	-0.91290000	2.60210000
69	1	6.92870000	-0.59900000	0.88690000
70	1	9.08840000	0.30180000	1.73830000

71	1	8.06600000	1.61870000	1.17730000
72	1	8.23080000	1.30660000	2.90030000

Lampiran 2. Koordinat Kartesian Atom-Atom Penyusun Kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) dari Hasil Seleksi Program HyperChem 7.0 for Windows

Atom	Z	Coordinates (Angstrom)		
		x	y	z
73	29	-7.71150000	-2.57080000	-2.28350000
2	6	-5.93890000	0.27990000	0.76210000
3	6	-4.63860000	0.68950000	0.91570000
4	6	-3.60080000	-0.25550000	1.02960000
5	6	-3.91760000	-1.61160000	0.99580000
6	6	-5.23990000	-2.00760000	0.83930000
7	6	-7.70950000	-1.51140000	0.55870000
8	8	-2.33630000	0.29060000	1.16460000
9	7	-8.23070000	-1.24660000	-0.85460000
10	6	-1.24880000	-0.65150000	1.20780000
11	6	0.05800000	0.16750000	1.27130000
12	6	1.30960000	-0.73280000	1.24870000
13	6	2.60950000	0.09510000	1.30690000
14	6	3.87190000	-0.79000000	1.26590000
15	6	5.16690000	0.03810000	1.33970000
37	6	-3.55830000	-1.48280000	-3.15910000
38	6	-3.34160000	-0.15400000	-2.79720000
39	6	-2.16420000	0.47840000	-3.11980000
40	6	-1.14820000	-0.21400000	-3.79630000
41	6	-1.37060000	-1.53500000	-4.17870000
42	6	-2.57040000	-2.15200000	-3.86170000
43	6	-4.80070000	-2.24690000	-2.71170000
44	7	-6.09420000	-1.46030000	-2.85860000
45	8	0.01180000	0.51130000	-4.02840000
46	6	1.17670000	-0.29220000	-4.29720000
47	6	2.41970000	0.60450000	-4.11160000
48	6	3.71980000	-0.22480000	-4.10310000
49	6	4.96410000	0.64690000	-3.84010000
50	6	6.24930000	-0.19700000	-3.71870000
51	6	7.49120000	0.66720000	-3.44010000
1	6	-6.25860000	-1.08020000	0.70940000
32	1	3.84530000	-1.49270000	2.09620000
33	1	3.86980000	-1.37590000	0.34880000
34	1	6.03650000	-0.61070000	1.30650000
35	1	5.22810000	0.73170000	0.50660000
36	1	5.20450000	0.61050000	2.26140000
16	1	-6.72490000	1.02270000	0.69490000
17	1	-4.38640000	1.74080000	0.96200000
18	1	-3.15110000	-2.36450000	1.09980000
19	1	-5.47060000	-3.06740000	0.83160000
20	1	-7.83040000	-2.57790000	0.74900000
21	1	-8.35769900	-0.96070000	1.24430000
22	1	-9.25990000	-1.31450000	-0.79750000
23	1	-8.05940000	-0.24790000	-1.05830000
24	1	-1.33490000	-1.30290000	2.08400000
25	1	-1.25550000	-1.28350000	0.31310000
26	1	0.07930000	0.85030000	0.42450000
27	1	0.05000000	0.76950000	2.17700000
28	1	1.27840000	-1.41860000	2.09310000
29	1	1.30390000	-1.33550000	0.34260000
30	1	2.62870000	0.79050000	0.47020000
52	1	-4.08790000	0.39660000	-2.23870000
53	1	-1.99020000	1.50720000	-2.83360000
54	1	-0.61610000	-2.09160000	-4.71380000
55	1	-2.72460000	-3.18360000	-4.15540000
56	1	-4.92360000	-3.16310000	-3.28850000
57	1	-4.73050000	-2.51980000	-1.65720000
58	1	-6.19020000	-1.23240000	-3.86200000
59	1	-5.95240000	-0.54600000	-2.40240000
60	1	1.22380000	-1.13560000	-3.60130000
61	1	1.14330000	-0.69730000	-5.31440000
62	1	2.45020000	1.34790000	-4.90480000
63	1	2.31950000	1.13600000	-3.16780000
64	1	3.64780000	-0.98720000	-3.32980000
65	1	3.83000000	-0.74030000	-5.05480000
66	1	5.07660000	1.36850000	-4.64660000
67	1	4.81700000	1.21100000	-2.92130000

68	1	6.12640000	-0.91980000	-2.91460000
69	1	6.39900000	-0.76060000	-4.63730000
70	1	8.37590000	0.04460000	-3.35060000
71	1	7.65390000	1.37720000	-4.24490000
72	1	7.37190000	1.22320000	-2.51520000
31	1	2.61430000	0.68890000	2.21850000

Lampiran 3. Log File Energi HOMO-LUMO senyawa Bis-4-heksiloksibenzilamin

EIGENVALUES(ev)

Symmetry:	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A
Eigenvalue:	-552.048087	-552.016191	-416.758643	-416.705424	-301.962035
Symmetry:	6 A	7 A	8 A	9 A	10 A
Eigenvalue:	-301.951998	-301.633895	-301.524258	-301.474305	-301.364720
Symmetry:	11 A	12 A	13 A	14 A	15 A
Eigenvalue:	-300.598193	-300.575107	-300.543670	-300.541385	-300.481897
Symmetry:	16 A	17 A	18 A	19 A	20 A
Eigenvalue:	-300.460609	-300.433461	-300.426821	-300.269022	-300.251178
Symmetry:	21 A	22 A	23 A	24 A	25 A
Eigenvalue:	-300.127371	-300.123425	-300.069543	-300.001433	-299.931577
Symmetry:	26 A	27 A	28 A	29 A	30 A
Eigenvalue:	-299.918852	-299.882395	-299.879074	-299.768914	-299.763294
Symmetry:	31 A	32 A	33 A	34 A	35 A
Eigenvalue:	-35.784256	-35.762443	-30.716214	-30.665446	-29.548815
Symmetry:	36 A	37 A	38 A	39 A	40 A
Eigenvalue:	-29.454155	-28.523709	-28.500528	-27.211115	-27.193025
Symmetry:	41 A	42 A	43 A	44 A	45 A
Eigenvalue:	-26.131207	-26.112349	-26.061922	-25.972568	-24.929913
Symmetry:	46 A	47 A	48 A	49 A	50 A
Eigenvalue:	-24.896630	-23.110769	-23.028125	-22.547876	-22.537595
Symmetry:	51 A	52 A	53 A	54 A	55 A
Eigenvalue:	-21.417406	-21.342624	-20.777319	-20.741105	-20.717314
Symmetry:	56 A	57 A	58 A	59 A	60 A
Eigenvalue:	-20.605476	-19.949422	-19.827813	-17.671123	-17.611228
Symmetry:	61 A	62 A	63 A	64 A	65 A
Eigenvalue:	-17.416728	-17.267282	-16.604234	-16.524863	-16.454880
Symmetry:	66 A	67 A	68 A	69 A	70 A
Eigenvalue:	-16.418271	-16.319098	-16.293874	-15.573130	-15.544889
Symmetry:	71 A	72 A	73 A	74 A	75 A
Eigenvalue:	-15.289549	-15.257055	-15.141635	-15.085698	-14.976731
Symmetry:	76 A	77 A	78 A	79 A	80 A
Eigenvalue:	-14.684719	-14.627389	-14.613326	-14.498921	-14.338380
Symmetry:	81 A	82 A	83 A	84 A	85 A
Eigenvalue:	-14.087770	-13.911143	-13.780203	-13.678569	-13.565590
Symmetry:	86 A	87 A	88 A	89 A	90 A
Eigenvalue:	-13.552472	-13.234029	-13.218539	-12.743753	-12.694780
Symmetry:	91 A	92 A	93 A	94 A	95 A
Eigenvalue:	-12.645713	-12.632550	-12.195894	-12.137255	-12.030657
Symmetry:	96 A	97 A	98 A	99 A	100 A
Eigenvalue:	-11.984293	-11.895697	-11.764191	-11.762654	-11.712557
Symmetry:	101 A	102 A	103 A	104 A	105 A
Eigenvalue:	-11.660308	-11.597680	-10.864551	-10.834433	-10.561066
Symmetry:	106 A	107 A	108 A	109 A	110 A
Eigenvalue:	-10.487849	-10.383482	-10.342719	-8.979055	-8.922267
Symmetry:	111 A	112 A	113 A	114 A	115 A
Eigenvalue:	-7.773780	-7.655064	-6.505116	-6.389845	7.395026
Symmetry:	116 A	117 A	118 A	119 A	120 A
Eigenvalue:	7.439096	7.517770	7.601380	13.556868	13.778663
Symmetry:	121 A	122 A	123 A	124 A	125 A
Eigenvalue:	13.897722	13.938704	15.623258	15.758958	15.864535
Symmetry:	126 A	127 A	128 A	129 A	130 A
Eigenvalue:	16.029068	16.126697	16.256516	16.476989	16.683115
Symmetry:	131 A	132 A	133 A	134 A	135 A
Eigenvalue:	16.925558	17.013641	17.159168	17.248467	17.467866
Symmetry:	136 A	137 A	138 A	139 A	140 A
Eigenvalue:	17.482620	17.568245	17.823735	18.066420	18.165657
Symmetry:	141 A	142 A	143 A	144 A	145 A
Eigenvalue:	18.234255	18.312710	18.389124	18.469225	18.783289
Symmetry:	146 A	147 A	148 A	149 A	150 A
Eigenvalue:	18.816339	18.878284	18.884256	19.118851	19.222975
Symmetry:	151 A	152 A	153 A	154 A	155 A
Eigenvalue:	19.522154	19.629009	19.807705	19.837290	19.884007
Symmetry:	156 A	157 A	158 A	159 A	160 A
Eigenvalue:	19.960915	20.021056	20.227701	20.311284	20.356875
Symmetry:	161 A	162 A	163 A	164 A	165 A

Eigenvalue:	20.413301	20.443977	20.594910	20.637080	20.737572
Symmetry:	166 A	167 A	168 A	169 A	170 A
Eigenvalue:	20.802705	20.868751	21.019340	21.158675	21.359635
Symmetry:	171 A	172 A	173 A	174 A	175 A
Eigenvalue:	21.481108	21.552916	21.602006	21.653885	21.678922
Symmetry:	176 A	177 A	178 A	179 A	180 A
Eigenvalue:	21.826139	21.855976	21.960438	22.652719	23.132224
Symmetry:	181 A	182 A	183 A	184 A	185 A
Eigenvalue:	23.636857	23.732598	24.629441	24.774262	24.860531
Symmetry:	186 A	187 A	188 A	189 A	190 A
Eigenvalue:	25.049703	25.611353	25.658137	30.163290	30.321176
Symmetry:	191 A	192 A			
Eigenvalue:	31.537206	31.644838			

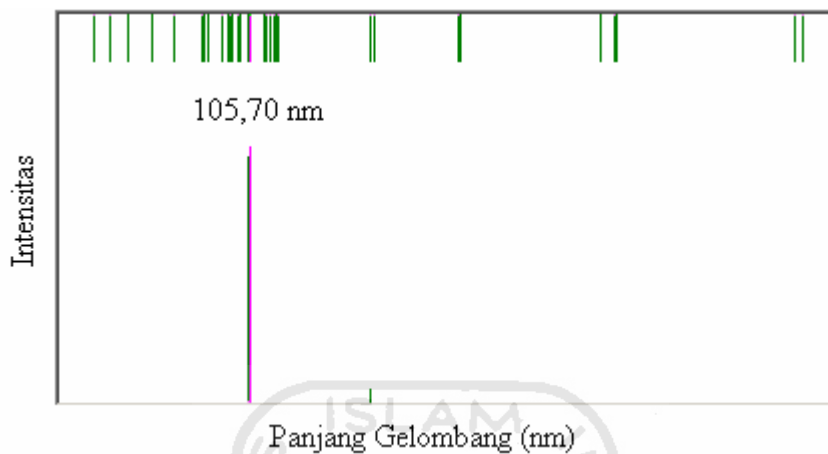
Lampiran 4. Log File Energi HOMO-LUMO Senyawa Kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)

EIGENVALUES(ev)

Symmetry:	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A
Eigenvalue:	-8869.646671	-1103.314886	-981.254159	-980.375999	-980.299916
Symmetry:	6 A	7 A	8 A	9 A	10 A
Eigenvalue:	-554.713694	-554.295505	-424.995825	-424.835401	-306.465354
Symmetry:	11 A	12 A	13 A	14 A	15 A
Eigenvalue:	-306.327021	-304.322292	-304.281731	-304.277591	-304.257754
Symmetry:	16 A	17 A	18 A	19 A	20 A
Eigenvalue:	-303.952035	-303.552823	-303.421521	-303.410382	-303.387698
Symmetry:	21 A	22 A	23 A	24 A	25 A
Eigenvalue:	-303.381597	-303.380947	-303.349292	-302.600270	-302.545057
Symmetry:	26 A	27 A	28 A	29 A	30 A
Eigenvalue:	-302.507945	-302.323219	-302.311364	-302.057108	-302.003335
Symmetry:	31 A	32 A	33 A	34 A	35 A
Eigenvalue:	-301.907021	-301.776874	-301.692025	-301.570439	-301.379677
Symmetry:	36 A	37 A	38 A	39 A	40 A
Eigenvalue:	-144.688953	-102.525859	-97.826244	-97.352043	-38.370000
Symmetry:	41 A	42 A	43 A	44 A	45 A
Eigenvalue:	-38.186254	-37.347316	-37.043061	-33.387032	-32.915331
Symmetry:	46 A	47 A	48 A	49 A	50 A
Eigenvalue:	-30.596260	-30.154784	-30.138984	-29.681182	-29.617593
Symmetry:	51 A	52 A	53 A	54 A	55 A
Eigenvalue:	-29.325142	-28.841481	-28.626102	-27.511266	-27.414169
Symmetry:	56 A	57 A	58 A	59 A	60 A
Eigenvalue:	-26.689522	-26.365050	-24.949580	-24.614447	-24.390428
Symmetry:	61 A	62 A	63 A	64 A	65 A
Eigenvalue:	-23.954731	-23.441742	-23.192445	-23.035911	-22.917896
Symmetry:	66 A	67 A	68 A	69 A	70 A
Eigenvalue:	-22.709033	-22.556859	-22.278640	-22.058955	-21.651467
Symmetry:	71 A	72 A	73 A	74 A	75 A
Eigenvalue:	-21.189758	-20.796976	-19.978118	-19.730054	-19.633623
Symmetry:	76 A	77 A	78 A	79 A	80 A
Eigenvalue:	-19.352207	-19.297817	-19.166383	-19.047434	-18.826047
Symmetry:	81 A	82 A	83 A	84 A	85 A
Eigenvalue:	-18.505229	-18.219291	-18.186700	-18.053416	-17.969999
Symmetry:	86 A	87 A	88 A	89 A	90 A
Eigenvalue:	-17.866377	-17.665741	-17.546834	-17.285920	-16.919759
Symmetry:	91 A	92 A	93 A	94 A	95 A

Eigenvalue:	-16.825471	-16.794605	-16.744064	-16.519689	-16.175533
Symmetry:	96 A	97 A	98 A	99 A	100 A
Eigenvalue:	-16.075462	-15.908465	-15.767832	-15.739890	-15.688386
Symmetry:	101 A	102 A	103 A	104 A	105 A
Eigenvalue:	-15.517805	-15.406017	-15.241046	-15.095578	-15.043134
Symmetry:	106 A	107 A	108 A	109 A	110 A
Eigenvalue:	-14.904268	-14.890769	-14.623710	-14.383970	-14.368151
Symmetry:	111 A	112 A	113 A	114 A	115 A
Eigenvalue:	-14.115698	-14.012973	-13.865321	-13.513732	-13.387927
Symmetry:	116 A	117 A	118 A	119 A	120 A
Eigenvalue:	-13.363934	-13.337063	-13.211857	-13.143160	-13.065767
Symmetry:	121 A	122 A	123 A	124 A	125 A
Eigenvalue:	-12.805009	-12.510332	-12.284468	-12.176459	-11.914186
Symmetry:	126 A	127 A	128 A	129 A	130 A
Eigenvalue:	-11.085292	-9.598812	-0.953190	2.182640	4.582261
Symmetry:	131 A	132 A	133 A	134 A	135 A
Eigenvalue:	4.829649	5.005436	5.149244	5.484207	6.946505
Symmetry:	136 A	137 A	138 A	139 A	140 A
Eigenvalue:	9.874535	10.459069	10.897132	11.219603	11.342538
Symmetry:	141 A	142 A	143 A	144 A	145 A
Eigenvalue:	11.499012	11.577951	11.713926	12.093128	12.167197
Symmetry:	146 A	147 A	148 A	149 A	150 A
Eigenvalue:	12.751347	12.880884	13.565883	14.126948	14.229733
Symmetry:	151 A	152 A	153 A	154 A	155 A
Eigenvalue:	14.319420	14.402075	14.453314	14.691873	14.951579
Symmetry:	156 A	157 A	158 A	159 A	160 A
Eigenvalue:	15.260448	15.578195	15.615922	15.627808	15.746054
Symmetry:	161 A	162 A	163 A	164 A	165 A
Eigenvalue:	15.826296	15.875667	15.985379	16.036278	16.070868
Symmetry:	166 A	167 A	168 A	169 A	170 A
Eigenvalue:	16.167615	16.348417	16.441313	16.506306	16.814109
Symmetry:	171 A	172 A	173 A	174 A	175 A
Eigenvalue:	16.847422	17.083440	17.152121	17.357849	17.388959
Symmetry:	176 A	177 A	178 A	179 A	180 A
Eigenvalue:	17.780701	17.940896	18.291821	18.575451	18.622825
Symmetry:	181 A	182 A	183 A	184 A	185 A
Eigenvalue:	18.708538	18.811656	18.839521	18.906618	18.995897
Symmetry:	186 A	187 A	188 A	189 A	190 A
Eigenvalue:	19.105339	19.455463	19.662727	19.735645	19.885489
Symmetry:	191 A	192 A	193 A	194 A	195 A
Eigenvalue:	19.997321	20.044583	20.063197	20.172233	20.299797
Symmetry:	196 A	197 A	198 A	199 A	200 A
Eigenvalue:	20.329888	20.507645	20.559571	21.186389	21.224651
Symmetry:	201 A	202 A	203 A	204 A	205 A
Eigenvalue:	21.426639	21.494465	21.649906	21.761106	22.318551
Symmetry:	206 A	207 A	208 A	209 A	210 A
Eigenvalue:	22.645892	26.567779	27.072581	28.048334	28.464323

Lampiran 5. Spektrum Transisi Elektronik Berupa Panjang Gelombang dan Intensitas Serapan Senyawa Bis-4-heksiloksibenzilamin



Lampiran 6. Spektrum Transisi Elektronik Berupa Panjang Gelombang dan Intensitas Serapan Senyawa Kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I)



Lampiran 7. Input Frekuensi Senyawa Bis-4-heksiloksibenzilamin dalam Gaussian 98 for Windows

```
-----
# freq=raman rhf/sto-3g guess=mix scf=qc geom=connectivity
-----
```

Charge = 0 Multiplicity = 1

```

Coordinates (Angstroms)
  X      Y      Z
C   4.949004  1.363963 -0.214993
C   4.409941  1.486048 -1.495182
C   3.080220  1.788341 -1.680009
C   2.237263  1.976591 -0.576755
C   2.766391  1.862643  0.703677
C   4.110597  1.561793  0.868727
C   6.431943  1.054881 -0.023513
N   7.230574  2.315065 -0.000400
O   0.911697  2.278209 -0.893901
C   0.014087  2.314082  0.225357
C  -1.405962  2.554266 -0.333706
C  -2.474988  2.546134  0.776984
C  -3.890725  2.797582  0.218664
C  -4.975743  2.738429  1.314020
C  -6.385437  2.999627  0.754517
C   3.090344 -2.722984  0.299750
C   2.787149 -2.489187 -1.039766
C   4.532769 -2.978229  0.743290
N   4.783058 -2.430642  2.103123
C   1.488494 -2.277161 -1.445626
C   0.444657 -2.291137 -0.512298
C   0.738705 -2.521823  0.826408
C   2.052307 -2.738355  1.216542
O  -0.826623 -2.057481 -1.045547
C  -1.894996 -2.093731 -0.089795
C  -3.207774 -1.811994 -0.851386
C  -4.430379 -1.822499  0.088136
C  -5.742090 -1.511059 -0.661556
C  -6.966843 -1.517632  0.276578
C  -8.275441 -1.196207 -0.466212
H   5.040447  1.342351 -2.347657
H   2.688028  1.880096 -2.671304
H   2.139317  2.006423  1.558666
H   4.509291  1.480634  1.858351
H   6.744564  0.511763 -0.890803
H   6.528745  0.614830  0.946995
H   8.192579  2.097070  0.163989
H   7.140349  2.783050 -0.879519
H   0.020157  1.340082  0.668288
H   0.272997  3.170384  0.812394
H  -1.624145  1.718077 -0.964645
H  -1.403948  3.544398 -0.739335
H  -2.483119  1.553774  1.177053
H  -2.252151  3.377457  1.412709
H  -4.096150  1.985831 -0.447490
H  -3.891878  3.803159 -0.147004
H  -4.980285  1.731119  1.674862
H  -4.766843  3.545891  1.984293
H  -6.324422  3.172204 -0.299710
H  -7.006612  2.148647  0.941264
H  -6.805378  3.859630  1.232998
H   3.574878 -2.474156 -1.763753
H   4.641791 -4.039869  0.820321
H   5.157156 -2.423419  0.074540
H   5.740822 -2.577331  2.350453
H   4.193298 -2.895575  2.763441
H   1.275923 -2.100842 -2.479369
H  -0.045788 -2.532378  1.553979
H   2.268269 -2.921262  2.248436
H  -1.953397 -3.095455  0.281738
H  -1.741275 -1.279944  0.587715
H  -3.342941 -2.629595 -1.528259
H  -3.127571 -0.813563 -1.227689
H  -4.522610 -2.826279  0.447052
H  -4.283117 -1.018736  0.778917
H  -5.890028 -2.316081 -1.350725

```

H	-5.648345	-0.508159	-1.022534
H	-7.064862	-2.522407	0.631148
H	-6.814392	-0.717799	0.970787
H	-8.065950	-1.030285	-1.502303
H	-8.953266	-2.018108	-0.366546
H	-8.717120	-0.316708	-0.046332

Lampiran 8. Input Frekuensi Senyawa Kompleks bis-4-heksiloksibenzilamin tembaga(I) *Gaussian 98 for Windows*

opt freq=raman rhf/sto-3g guess=mix scf=qc geom=connectivity

Charge = 1 Multiplicity = 1

Coordinates (Angstroms)			
	X	Y	Z
C	4.691044	1.757135	0.208463
C	4.170610	1.970818	1.488422
C	2.842624	2.264271	1.665433
C	1.978125	2.362085	0.558793
C	2.496885	2.167781	-0.720358
C	3.844226	1.870972	-0.880750
C	6.170356	1.453946	0.033895
O	0.661620	2.647769	0.877800
N	6.513379	0.037790	0.501243
C	-0.257897	2.679107	-0.228676
C	-1.664573	2.924003	0.358066
C	-2.758701	2.907622	-0.729317
C	-4.159359	3.147850	-0.131993
C	-5.268526	3.115071	-1.203790
C	-6.663783	3.370863	-0.607205
C	1.741969	-1.913393	-0.290955
C	1.356958	-1.404267	0.948601
C	0.070745	-1.570944	1.406106
C	-0.883525	-2.233178	0.619398
C	-0.494791	-2.762868	-0.609330
C	0.809207	-2.602246	-1.048154
C	3.123920	-1.641947	-0.878394
N	4.260536	-1.807803	0.118312
O	-2.158087	-2.301623	1.163324
C	-3.204442	-2.559849	0.207890
C	-4.548900	-2.191100	0.870121
C	-5.698549	-2.165820	-0.157007
C	-7.033126	-1.722030	0.474692
C	-8.155432	-1.588303	-0.574472
C	-9.485338	-1.129599	0.048299
Cu	6.076904	-1.471975	-0.760351
H	4.815696	1.904655	2.339531
H	2.460596	2.420126	2.652684
H	1.859194	2.247031	-1.575910
H	4.235603	1.727389	-1.866198
H	6.693272	2.121137	0.686823
H	6.360079	1.477526	-1.018887
H	7.483391	-0.141567	0.337210
H	6.319362	-0.046853	1.478583
H	-0.009100	3.532105	-0.824826
H	-0.261629	1.702911	-0.666773
H	-1.653538	3.917307	0.755715
H	-1.869186	2.092909	1.000184
H	-2.558267	3.741104	-1.369657
H	-2.769153	1.915516	-1.129961
H	-4.150288	4.144736	0.256639
H	-4.350776	2.321221	0.519886
H	-5.071018	3.934929	-1.862367
H	-5.285794	2.115221	-1.584451
H	-6.578015	3.521988	0.448591
H	-7.090496	4.242048	-1.058705
H	-7.292989	2.526412	-0.796684
H	2.069158	-0.878720	1.549826
H	-0.203995	-1.192940	2.368671
H	-1.202077	-3.292601	-1.212678
H	1.101266	-3.018172	-1.989752
H	3.125927	-0.608005	-1.153823

H	3.277149	-2.394399	-1.623536
H	5.133962	-1.652805	-0.343319
H	4.153140	-1.145303	0.859634
H	-3.059434	-1.883995	-0.608869
H	-3.218178	-3.615356	0.032918
H	-4.442991	-1.188252	1.227861
H	-4.774186	-2.982235	1.554410
H	-5.442457	-1.413318	-0.873286
H	-5.839612	-3.178565	-0.472203
H	-6.867770	-0.738530	0.862357
H	-7.330531	-2.512865	1.131222
H	-7.851466	-0.805749	-1.237882
H	-8.328119	-2.573956	-0.953376
H	-10.229440	-1.052099	-0.716689
H	-9.351061	-0.175294	0.513242
H	-9.800454	-1.842376	0.781477

