

**STUDI TEORITIK FOTOTRANSFORMASI SISTEM SINGLET PORFIN
KE KHLORIN**

SKRIPSI

**Oleh:
KAMAL AJI MUSTOFA
NIM. 14630002**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2020**

**STUDI TEORITIK FOTOTRANSFORMASI SISTEM SINGLET PORFIN
KE KHLORIN**

SKRIPSI

**Oleh:
KAMAL AJI MUSTOFA
NIM. 14630002**

**Diajukan Kepada:
Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan Dalam
Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si.)**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2020**

**STUDI TEORITIK FOTOTRANSFORMASI SISTEM SINGLET PORFIN
KE KHLORIN**

SKRIPSI

**Oleh:
KAMAL AJI MUSTOFA
NIM. 14630002**

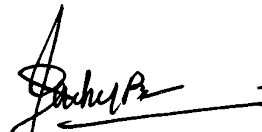
Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji oleh:

Pembimbing I



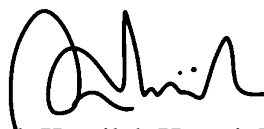
Himmatul Barroroh, M.Si
NIP. 19750730 200312 2 001

Pembimbing II



Ahmad Abthoki, M.Pd
NIP. 19761003 200312 1 004

Mengetahui,
Ketua Jurusan



Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002


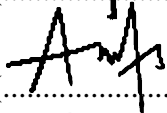
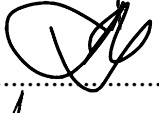
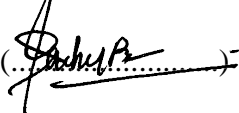
**STUDI TEORITIK FOTOTRANSFORMASI SISTEM SINGLET PORFIN
KE KHLORIN**

SKRIPSI

**Oleh
KAMAL AJI MUSTOFA
NIM. 14630002**

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si.)
Tanggal: 8 Desember 2020

Penguji Utama : Eny Yulianti, M.Si
NIP. 19760611 200501 2 006
Ketua Penguji : Suci Amalia, M.Sc
NIP. 19821101 200901 2 007
Sekretaris Penguji : Himmatul Barroroh, M.Si
NIP. 19750730 200312 2 001
Anggota Penguji : Ahmad Abthoki, M.Pd
NIP. 19761003 200312 1 004


(.....)

(.....)

(.....)

(.....)

Mengetahui,
Ketua Jurusan


Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002

PERNYATAAN ORISINALITAS TULISAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Kamal Aji Mustofa

NIM : 14630002

Jurusan : Kimia

Fakultas : Sains dan Teknologi

Judul Penelitian : “Studi Teoritik Fototransformasi Sistem Singlet Porfin ke Khlorin”

menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya sendiri, bukan merupakan pengambilalihan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila pada kemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, 8 Desember 2020

Yang membuat pernyataan,



Kamal Aji Mustofa
NIM. 14630002

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Syukur *Alhamdulillah* penulis haturkan kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan Rahmat dan Hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian dengan judul “**Studi Teoritik Fototransformasi Sistem Singlet Porfin ke Khlorin**”. Shalawat dan salam selalu penulis haturkan kepada Nabi Muhammad SAW, sosok teladan personal dalam membangun *role model* peradaban dan budaya pemikiran.

Selanjutnya penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu *terselesainya* skripsi ini. Ucapan terima kasih ini penulis sampaikan kepada:

1. Prof. Dr. Abdul Haris, M.Ag., selaku Rektor Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
2. Ibu Dr. Sri Harini, M.Si., selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
3. Ibu Elok Kamilah Hayati, M.Si., selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
4. Ibu Himmatul Baroroh, M.Si selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan, bimbingan serta selalu memotivasi untuk terus belajar.
5. Bapak Ahmad Abthoki, M.Pd., selaku pembimbing agama yang telah memberikan pengarahan
6. Segenap civitas akademika Jurusan Kimia, terutama seluruh dosen, terima kasih atas segenap ilmu dan bimbingannya.

7. Ayah, Mama, Adik dan keluarga yang senantiasa memberikan do'a dan restunya kepada penulis dalam menuntut ilmu.
8. Semua pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan laporan penelitian ini baik berupa materil maupun moril.

Penulis menyadari bahwa proposal ini masih terdapat kekurangan dan penulis berharap semoga dapat memberikan manfaat kepada para pembaca, khususnya bagi penulis. *Amin Ya Rabbal Alamin.*

Wassalamu 'alaikum Wr. Wb.

Malang, 19 Oktober 2020

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
LEMBAR PENYATAAN ORISINALITAS	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR LAMPIRAN	xi
ABSTRAK	xii
ABSTRACT	xiii
مستخلص البحث	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	6
1.3. Tujuan Penelitian	7
1.4. Manfaat Penelitian	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1. Perspektif Al-Qur'an Pada Teknologi	8
2.2. Porfirin	9
2.3. <i>Potential Energy Surface</i> (PES)	14
2.2.1. Pengertian	14
2.2.2. Teoritika PES	18
2.2.3. Pendekatan-pendekatan Untuk PES	21
2.2.3.1. Persamaan Hartree–Fock	23
2.2.3.2. Metode Semi-Empirik dan <i>ab initio</i>	25
2.2.3.3. <i>Density Functional Theory</i>	26
2.4. <i>Complete Active Space – Self-Consistent Field</i> (CASSCF)	27
2.5. <i>Photochemistry Reaction Funnel</i>	31
2.4.1. <i>Avoided Crossing Minimum</i>	31
2.4.2. <i>Conical Intersection</i>	33
2.4.2.1. Berdasarkan Simetri Keadaan Elektroniknya: Aturan <i>Noncrossing</i>	33
2.4.2.2. Berdasarkan Topografi	34
2.4.2.3. Berdasarkan Dimensi <i>Branching Space</i>	34
2.6. <i>Radiationless Decay</i>	36
2.7. Gaussian	37
BAB III METODE PENELITIAN	39
3.1. Waktu dan Tempat Penelitian	39
3.2. Alat	39
3.2.1. Perangkat Keras	39
3.2.2. Perangkat Lunak	39
3.3. Bahan	39
3.4. Tahapan Penelitian	40

3.5. Langkah Kerja.....	40
3.5.1. Pemilihan Basis set	40
3.5.2. Membangun Struktur Molekul Porfin dan Khlorin Teroptimasi	40
3.5.3. Mengidentifikasi Grafik PES	44
3.5.4. Mengekstrak Geometri Molekul yang Berada di Rute Reaksi Fototransformasi Porfin ke Khlorin	45
3.5.5. Menghitung Energi Orbital Molekul Porfin, Transisi, dan Khlorin yang Telah Diekstrak	46
3.5.6. Membuat Plot <i>Funnel</i> Reaksi Fotokimia	46
BAB IV HASIL PENELITIAN.....	47
4.1. Pemilihan Basis Set.....	47
4.2. PES Fototransformasi Porfin ke Khlorin	50
4.3. Mencari Rute Reaksi Fototransformasi Porfin ke Khlorin	55
4.4. Energi Orbital Molekul Pada Rute Reaksi.....	58
4.5. Plot <i>Funnel</i> Reaksi Fotokimia	60
4.6. Isyarat Al-Qur'an Tentang Fenomena Fototransformasi Porfin Ke Khlorin	64
4.6.1. Klorofil dan Fotosintesis	64
4.6.2. Kajian Kuantum Dalam Al-Qur'an	68
BAB V PENUTUP.....	71
5.1 Kesimpulan	71
5.2 Saran	71
DAFTAR PUSTAKA	73
LAMPIRAN.....	76

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Nomenklatur dan Penomoran Porfin.....	11
Gambar 2.2 Struktur Porfirin dan Hidroporfirin	11
Gambar 2.3 Skema Fotoiluminasi Porfirin	13
Gambar 2.4 Profil PES Reaksi Tumbukan Atom H dengan Molekul H ₂	15
Gambar 2.5 Kontur PES.....	16
Gambar 2.6 <i>Avoided Crossing Minimum</i>	32
Gambar 2.7 Topografi <i>Double Cone: Conical Intersection</i>	34
Gambar 2.8 Bentuk <i>Seam Conical Intersection</i>	35
Gambar 2.9 Bentuk <i>Reaction Funnel</i>	37
Gambar 3.1 Penomoran Pada Struktur Porfin.....	41
Gambar 3.2 Cincin Pirola Transformasi Porfin ke Klorin	41
Gambar 4.1 PES 3 Dimensi Fototransformasi Porfin ke Klorin.....	51
Gambar 4.2 PES Fototransformasi Porfin ke Klorin Terekstrapolasi.....	53
Gambar 4.3 Rute Reaksi Pada PES Fototransformasi Porfin ke Klorin	56
Gambar 4.4 <i>Funnel</i> Fototransformasi Porfin ke Klorin	61
Gambar 4.5 Perbesaran Titik Persimpangan Pertama.....	61
Gambar 4.6 Interaksi Antara 2 PES	62
Gambar 4.7 Molekul Transisi Pada Titik <i>Conical Intersection</i>	63

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Dimensi <i>Branching Space</i> (η) dan <i>Space Q</i> (N^Q).....	35
Tabel 3.1 Perubahan Panjang Pemutusan Ikatan Rangkap Pada C ₁₇ —C ₁₈	42
Tabel 3.2 Perubahan Panjang Pembentukan Ikatan C—H.....	43
Tabel 3.3 Perubahan Sudut Torsi Improper Pada C ₁₇ & C ₁₈	43
Tabel 3.4 Data Variasi Panjang Ikatan (r) dan Sudut Improper Torsi (τ).....	44
Tabel 4.1 Data Perbandingan	48
Tabel 4.2 Uji Anova	48
Tabel 4.3 Data Iterasi Molekul.....	51
Tabel 4.4 Data Ekstrapolasi PES	52
Tabel 4.5 Energi Molekul Ekstrapolasi.....	53
Tabel 4.6 Energi Potensial Pada Rute Reaksi PES	56
Tabel 4.7 Daftar Molekul Pada Rute Reaksi Porfin ke Khlorin	57
Tabel 4.8 Energi Orbital Molekul Pada Rute Reaksi Porfin ke Khlorin.....	60

DAFTAR LAMPIRAN

1. Pemilihan Basis Set.....	76
2. Membangun Struktur Molekul Porfin dan Khlorin Teroptimasi	77
3. Membuat Grafis PES Fototransformasi Porfin Menjadi Khlorin	78
4. Mengekstrak Geometri Molekul yang Berada di Rute Reaksi Pembentukan Khlorin Dari Porfin	78
5. Menghitung Energi Orbital Molekul Porfin, Transisi dan Khlorin yang Telah Diekstrak	79
6. Membuat Plot <i>Funnel</i> Reaksi Fotokimia	79
7. Data Energi Potensial Molekul Iterasi	80
8. Data Geometri Molekul Hasil Optimasi Basis Set	86
9. Data Hasil Uji Anova SPSS	92

ABSTRAK

Mustofa, K. A. 2020. **Studi Teoritik Fototransformasi Sistem Singlet Porfin ke Khlorin**. Pembimbing I: Himmatul Barroroh, M.Si; Pembimbing II: Ahmad Abtokhi, M.Pd.

Kata Kunci : Porfirin, Porfin, Khlorin, *Potential Energy Surfaces*, *Photochemistry Reaction Funnel*, *Radiationless decay*, CASSCF, Gaussian.

Porfirin merupakan senyawa berbentuk mahkota (*crown*) dengan empat pirola yang memiliki banyak peran penting bagi kelangsungan hidup di hampir seluruh makhluk hidup. Sedangkan khlorin (*chlorins*) merupakan turunan porfirin dalam jenis hidroporfirin karena memiliki 2 atom H tambahan pada salah satu pirolanya, khlorin memiliki 3 pirola dan satu pirolina. Porfirin sering berinteraksi dengan cahaya terkait perannya sebagai *sensitizer*, oleh karena itu porfin dapat mengalami fototransformasi menjadi khlorin. Penelitian ini akan mempelajari bagaimana perilaku fototransformasi porfin \rightarrow khlorin dengan memperhatikan *Potential Energy Surface* (PES) dan *Photochemistry Reaction Funnel* (PRF), serta apakah terjadi *radiationless decay* pada proses fototransformasi tersebut. Porfin akan dioptimasi menggunakan serangkaian basis set STO-3G; 3-21G; 6-31G(d,p); 6-31++G(d); 6-311+G(d,p); dan 6-311++G(3df,2pd) untuk memilih basis set mana yang dapat mengoptimasi porfin sedekat mungkin dengan struktur geometri aslinya. Kemudian dibuat iterasi molekuler yang memprediksi kemungkinan-kemungkinan distorsi molekuler yang dapat dialami oleh porfin untuk menjadi khlorin dengan memvariasikan perubahan berkala panjang ikatan (r) serta sudut dihedral (τ), seluruh struktur hasil iterasi ini dihitung energi potensialnya menggunakan metode *single* HF pada aplikasi Gaussian, energi potensial dari seluruh molekul tersebut jika diplot dalam sebuah grafik maka akan membentuk PES. Didalam PES tersebut tiap koordinat berisi suatu geometri molekuler, dengan memperhatikan energi terendah yang paling mungkin dilalui oleh porfin untuk berfototransformasi menjadi khlorin maka rute reaksi yang terdiri dari beberapa geometri molekuler dapat dipilih. Molekul-molekul pada rute reaksi ini dihitung energi orbitalnya pada konfigurasi *ground state* (GS) maupun *excited state* (ES) menggunakan metode CASSCF, plot energi orbital dari seluruh molekul pada rute reaksi ini menunjukkan jenis PRF pada fototransformasi porfin \rightarrow khlorin adalah *seam conical intersection*, maka fenomena *radiationless decay* sangat mungkin terjadi pada titik persimpangan antara PES GS dengan PES ES.

ABSTRACT

Mustofa, K. A. 2020. **Theoretical Study of Phototransformation of Porphin into Chlorin in Singlet System.** Adviser I: Himmatul Barroroh, M.Si; Adviser II: Ahmad Abtokhi, M.Pd.

Keywords: Porphyrin, Porphin, Chlorin, *Potential Energy Surfaces*, *Photochemistry Reaction Funnel*, *Radiationless decay*, CASSCF, Gaussian.

Porphyrins is a crown cyclic molecule that has 4 pyrrole rings, which takes many important roles in life. While chlorins is one of derivative compound of hydroporphyrins, it has 3 pyrrole rings and 1 pyrroline. A porphyrin dominantly acts as a *dye sesitizer* because majority of it has a spesific color, so porphyrin oftentimes do an interaction with lights, and because of this interaction a porphin could undergo a phototransformation into chlorin. This research will see how the behaviour of phototransformation reaction from porphin \rightarrow chlorin is going by watching it *Potential Energy Surface* (PES) and *Photochemistry Reaction Funnel* (PRF), also conserving about the existence of *radiationless decay* on that process. Porphin will be optimized using a series of basis set of STO-3G; 3-21G; 6-31G(d,p); 6-31++G(d); 6-311+G(d,p); and 6-311++G(3df,2pd). The process of porphin \rightarrow chlorin builded by an itteration using a variation of bond length (r) and torsion angle (τ). All structures of itteration will undergo a calculation of single HF method to get it Potential Energy, then the Energies will be plotted to make a PES graphic. The lowest energy level (minima) that down the stairs level by level in PES from porphin into chlorin could be considered as a reaction path of the phototransformation. The orbital energy of those molecules in the reaction path will be calculated using a CASSCF method. The state of PRF between ground state (GS) orbital and excited state (ES) orbital shows that it is a kind of *seam conical intersection*, and according to that the *radiationless decay* phenomena is highly possible to be happened at the point of intersection between the *ground state* PES and *excited state* PES.

مستخلص البحث

مصطفى ، ك.أ. ٢٠٢٠. دراسة نظرية للتحويل الضوئي للبورفين إلى خلوئين. المستشار الأول: حمة البرارة ، المجستير. المستشار الثاني: أحمد أبطاكي ، المجستير

مفتاح الكلام : بورفيرين ، بورفين ، خلوئين ، أسطح طاقة محتملة ، قمع تفاعل الكيمياء الضوئية ، تسوس ، غاوسيًا ، *CASSCF* , غير إشعاعي ،

البورفيرين هو جزيء تاجي دوري يحتوي على ٤ حلقات بيرول ، التي تلعب العديد من الأدوار المهمة في الحياة. بينما الخلوئين هو أحد المركبات المشتقة للهيدروبورفيرينات ، فإنه يحتوي على ٣ حلقات بيرول و ١ بيرولين.

يعمل البورفيرين في الغالب كمصبغ لأن معظمه له لون خاص، لذلك يتفاعل البورفيرين في كثير من الأحيان مع الأضواء ، وبسبب هذا التفاعل يمكن أن يخضع البورفين للتحويل الضوئي إلى الخلوئين. سيرى هذا البحث كيف يسير سلوك تفاعل التحويل الضوئي من البورفين ← الخلوئين من خلال مشاهدته سطح الطاقة المحتملة (*PES*) وقمع التفاعل الكيميائي الضوئي (*PRF*) مع الحفاظ أيضًا على وجود تسوس غير إشعاعي في هذه العملي.

سيتم تحسين البورفين باستخدام سلسلة من مجموعة الأساس ستو-٣ جي ؛ ٢١-٣ جي ؛ ٣١-٦ جي (د ، ب) ؛ ٣١-٦ جي ++ ؛ ٣١١-٦ جي ++ (د ، ب) ؛ و ٣١١-٦ جي ++ (٣دف، ٢بد). عملية البورفين ← الخلوئين التي يتم بناؤها عن طريق التكرار باستخدام اختلاف في طول الرابطة (ر) وزاوية الالتواء (τ). ستخضع جميع هياكل التكرار لحساب طريقة هـ ب المفردة للحصول عليها الطاقة المحتملة ، ثم سيتم رسم الطاقات لعمل رسم بيبي. يمكن اعتبار أدنى مستوى للطاقة (الحد الأدنى) الذي ينزل على مستوى الدرج بمستوى في *PES* من البورفين إلى الكلورين كمسار تفاعل للتحويل الضوئي.

سيتم حساب الطاقة المدارية لتلك الجزيئات في مسار التفاعل باستخدام طريقة *CASSCF*. تظهر حالة بين حالة الأرض (*GS*) المدارية والحالة المثارة (*ES*) المدارية أنها نوع من التقاطع المخروطي التماس ، ووفقًا لذلك من الممكن جدًا حدوث ظاهرة الانحلال غير الإشعاعي عند نقطة التقاطع بين الحالة الأرضية *PES* والحالة المثارة *PES*.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Senyawa alam memiliki struktur yang mengagumkan serta memiliki peran yang sangat penting dalam keberlangsungan kehidupan hampir seluruh makhluk hidup. Salah satu yang terpenting ialah senyawa porfirin dan senyawa kompleks porfirin-logam alami yang berperan sebagai senyawa pewarna, porfirin pada tumbuhan berperan penting pada fotosintesis dan merupakan ligan dasar dalam senyawa klorofil, pada transportasi oksigen dalam darah perannya penting sebagai hemoglobin pada senyawa protein heme (Wu *dkk*, 1997). Kehadiran cincin porfirin di alam sebagai ligan juga dinyatakan penting oleh Ravikanth dan Chandrashekar (1995), karena terdapat dalam banyak senyawa alam di tumbuhan serta pada vitamin B₁₂. Seperti yang diketahui bahwa sebagian besar senyawa-senyawa alam yang penting tersebut memiliki warna yang khas dan kehadiran porfirin pada senyawa-senyawa tersebut salah satunya berperan sebagai pigmen pewarna, oleh karena itu pula porfirin disebut sebagai “*The Pigment of Life*” (Wu *dkk.*, 1997).

Allah Subhanahu wa Ta’alaa telah menyebutkan pentingnya peran porfirin ini dalam tanda-tanda pada tumbuhan dalam Surah Al-an’am ayat 99:

وَهُوَ الَّذِي أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَأَخْرَجْنَا بِهِ نَبَاتَ كُلِّ شَيْءٍ فَأَخْرَجْنَا مِنْهُ خَضِرًا مَخْرُجًا مِنْهُ حَبًّا
مُتَرَكَبًا وَمِنَ النَّخْلِ مِنْ طَلْعِهَا قِنْوَانٌ دَانِيَةٌ...

“Dan Dialah yang menurunkan air hujan dari langit, lalu Kami tumbuhkan dengan air itu segala macam tumbuh-tumbuhan maka Kami keluarkan dari tumbuh-tumbuhan itu tanaman yang menghijau. Kami keluarkan dari tanaman yang menghijau itu butir yang banyak...”

Dalam tafsir Al-Misbah oleh Quraish Shihab, disebutkan bahwa Allah melalui Quran menyatakan "fa-akhrajna (lalu Kami keluarkan/hasilkan/adakan) min'hu (darinya) khadiran (sesuatu yang hijau)". Selanjutnya diketahui bahwa sang "khadiran" atau "sesuatu yang hijau" tersebut lebih dikenal dengan nama "klorofil". Klorofil mampu menghasilkan asupan energi bagi tumbuh-tumbuhan, karena dengan adanya klorofil maka proses fotosintesis dapat berjalan sehingga menghasilkan makanan yang diperlukan bagi tumbuh-tumbuhan untuk menghasilkan buah. Secara umum, perintah tentang memperhatikan tanda-tanda kekuasaan Allah SWT. termasuk tentang keberadaan porfirin dalam klorofil pada proses fotosintesis tumbuhan telah difirmankan oleh Allah SWT. dalam surah Ali Imran ayat 190-191.

Dalam ayat yang lain, dalam surah Al-Israa ayat 44, Allah SWT. berfirman tentang fakta dan kenyataan pada seluruh makhluk ciptaan Allah SWT.

تُسَبِّحُ لَهُ السَّمَاوَاتُ السَّبْعُ وَالْأَرْضُ وَمَنْ فِيهِنَّ ؕ وَإِنْ مِنْ شَيْءٍ إِلَّا يُسَبِّحُ
بِحَمْدِهِ وَلَكِنْ لَا تَفْقَهُونَ تَسْبِيحَهُمْ ؕ إِنَّهُ كَانَ خَلِيمًا غَفُورًا

“Langit yang tujuh, bumi dan semua yang ada di dalamnya bertasbih kepada Allah. Dan tidak ada sesuatu pun melainkan bertasbih dengan memuji-Nya, tetapi kamu tidak mengerti tasbih mereka. Sungguh, Dia Maha Penyantun, Maha Pengampun”.

Bahwa seluruh makhluk ciptaan Allah SWT. meliputi langit, bumi dan seluruh isinya bertasbih dengan memuji nama Allah, namun karena keterbatasan indera manusia membuat kita tidak mengetahui gerak maupun cara bertasbihnya, terutama kepada hal-hal yang berskala mikro. Tetapi, selayaknya manusia yang digambarkan oleh Allah SWT. dalam posisi berdiri, duduk dan berbaring dalam mengingat Allah, maka makhluk terkecil pun pasti memiliki cara yang dapat teridentifikasi (terhitung dan pasti) dalam bertasbih sebagaimana makhluk kasat mata dan berskala makro

seperti manusia maupun gunung dalam Al-Qur'an surah Shad ayat 18. Kepastian ini ditegaskan oleh Allah SWT. dalam firman-Nya di surah Al-Jin ayat 28:

لِيَعْلَمَ أَنْ قَدْ أَبْلَغُوا رَسُولَاتِ رَبِّهِمْ وَأَحَاطَ بِمَا لَدَيْهِمْ وَأَخْصَىٰ كُلَّ شَيْءٍ
عَدَدًا

“Supaya Dia mengetahui, bahwa sesungguhnya rasul-rasul itu telah menyampaikan risalah-risalah Tuhannya, sedang (sebenarnya) ilmu-Nya meliputi apa yang ada pada mereka, dan Dia menghitung segala sesuatu satu persatu.”

Allah SWT. memperhitungkan segala sesuatu, terhitung berarti pasti, maka cara bertasbih makhluk Allah yang ada dalam skala mikro tersebut dapat diketahui wujud bilangan-bilangan yang terukur. Allah SWT. pun berfirman dalam surah Saba' ayat 3, bahwa *“Tidak tersembunyi daripada-Nya sebesar dzarrahpun yang ada di langit dan yang ada di bumi dan tidak ada (pula) yang lebih kecil dari itu dan yang lebih besar, melainkan tersebut dalam Kitab yang nyata (Lauh Mahfuzh)”*.

Dalam ilmu kimia terutama dalam skala mikro yang lebih akurat dipelajari menggunakan pendekatan kuantum, bilangan-bilangan yang terukur ini dapat diasumsikan sebagai “Energi”. Melalui persamaan-persamaan matematis dan algoritma tertentu, fenomena kimiawi skala mikro yang tidak dapat dijelaskan oleh hukum-hukum newtonian mampu digambarkan secara lebih akurat melalui pendekatan kuantum tersebut. Berbeda dari bidang-bidang ilmu aplikatif yang lebih mengutamakan data eksperimen, kimia kuantum lebih mengarahkan pada hitungan-hitungan matematis yang cenderung kepada teori-teori baru yang akan dihasilkan dari penelitian tersebut. Salah satunya adalah bidang kimia komputasi, yang menurut Foresman dan Frisch (1996) merupakan bidang penelitian yang independen dan pendukung yang vital dalam studi eksperimental.

Porfirin yang merupakan bagian dari klorofil dan berfungsi sebagai *dye* (zat warna) menginspirasi para peneliti untuk meniru prinsip fotosintesis dan diterapkan pada panel surya (Schmidt-mende *dkk.*, 2005). Pada aplikasi yang lain juga digunakan pada metode terapi tumor (*Photodynamic Tumour Therapy*) sebagai *dye* atau sebagai *photosensitizer*. Rotomskis *dkk.*, (1997) menyatakan bahwa porfirin akan mengalami peristiwa *photobleaching* ketika terkena cahaya matahari, ditambahkan oleh Amor dan Jori (2000) bahwa *photobleaching* pada porfirin tidak hanya terjadi dibawah sinar matahari namun juga dibawah sinar buatan (proses iluminasi). Menezes *dkk.*, (2009) menjelaskan bahwa *photobleaching* merupakan peristiwa terdegradasinya suatu *sensitizer* dalam proses iluminasi, terdapat tiga jenis peristiwa *photobleaching*, yakni *photodegradation*: konversi *sensitizer* menjadi fotoproduknya yang tidak mengabsorpsi sinar tampak; *phototransformation*: formasi fotoproduk dari *sensitizer* yang memiliki absorpsi di daerah 640 nm; dan *photorelocalization*: alterasi sifat fotofisika dari sensitier yang menyebabkan pergeseran lokasi/situs *binding* (ikatan). Rotomskis *dkk.*, (1997) mengatakan bahwa studi-studi terkait fototransformasi terlalu berfokus pada pembahasan *photobleaching*. Hal ini berarti, kajian mengenai fenomena fototransformasi relatif belum banyak. Khususnya pada porfirin yang sering digunakan sebagai *sensitizer* yang ketika melewati proses iluminasi akan mengalami fototransformasi menjadi khlorin, hal ini masih belum banyak dikaji. Peristiwa fototransformasi ini penting untuk dikaji terutama ketika porfirin digunakan sebagai *dye sensitizer* pada panel surya yang berinteraksi intensif dengan cahaya matahari, semudah apa porfirin berfototransformasi menjadi khlorin ditinjau dari dinamika energetikanya.

Profil energi dari porfirin dapat diketahui salah satunya dari Permukaan Energi Potensial atau *Potential Energy Surface* (PES), yang merupakan fungsi posisi relatif dari semua atom yang terlibat dalam sebuah reaksi. Dalam suatu reaksi atom-atom, apabila suatu tumbukan dapat memberikan pengaruh, maka akan terbentuk kontur energi akibat dari interaksi tersebut (Atkins dan Paula, 2010). Dalam keadaan yang ekstrim yakni ketika molekul mengalami distorsi geometri, dua buah PES dapat mengalami degenerasi, dan jika degenerasinya bisa ditingkatkan secara linear, maka Persimpangan Konikal/Kerucut (*Conical Intersection*) dapat terbentuk (Matsika, 2011). Dijelaskan lebih lanjut oleh Olivucci, dkk. (1993), degenerasi yang dimaksudkan adalah titik dimana tingkat energi (PES) *excited state* (Es) dan *ground state* (Gs) adalah sama, hal ini terjadi pada fase transisi dalam peristiwa fototransformasi, lebih tepatnya pada struktur *conical intersection*. *Conical Intersection* merupakan bahasan yang penting dari mekanisme fotokimia, terdapat bentuk keadaan transisi dari sebuah geometri molekul dalam suatu jalur reaksi diantara dua bentuk keadaan dasar dari molekul tersebut, jalannya reaksi berawal dari reaktan menuju produk fotokimia (Robb, 2011). Pandangan yang lebih lama (klasik) tentang bentuk pertemuan PES keadaan tereksitasi dan dasar diberikan oleh Lutz dan Oosterhoff, perbedaan mendasar dengan *conical intersection* adalah proses *decay* tidak terjadi pada titik *degenerate* PES *excited-* dan *ground-* state, melainkan terjadi pada titik minimum PES keadaan tereksitasi pada daerah *avoided crossing* dan kemudian kembali ke PES keadaan dasar menginisiasi terbentuknya produk reaksi fotokimia, pandangan klasik ini dikenal sebagai *avoided crossing minimum* (Brogaard, 2012).

Baik *conical intersection* dan *avoided crossing minimum* adalah bentuk *funnel* atau ‘terowongan’ dari suatu reaksi fotokimia, *funnel* fotokimia dari porfirin ini penting untuk diketahui mengingat senyawa tersebut merupakan senyawa *dye* yang seringkali dimanfaatkan sebagai *sensitizer* (peningkat kepekaan) terhadap cahaya. Interaksi porfirin dengan cahaya yang dapat menghasilkan produk fotokimia berupa khlorin merupakan fenomena fototransformasi yang dapat mempengaruhi efektivitasnya sebagai *sensitizer*. Karena ketika terkena cahaya akan terjadi eksitasi pada porfirin, kemudian proses kembalinya suatu molekul dari keadaan terkesitasi pada keadaan dasarnya akan memancarkan radiasi elektromagnetik (*decay*). Namun untuk peristiwa fototransformasi porfirin reaksinya akan berjalan melalui PES dan akan membentuk *funnel* reaksi fotokimia, sehingga proses *decay* ini akan mengarah pada fotoproduk dari porfirin, yakni khlorin. Kondisi yang ideal dan dapat meningkatkan efektivitas porfirin sebagai *sensitizer* adalah terjadinya *radiationless decay*, yakni proses *decay* yang tidak mengemisikan radiasi elektromagnetik. Maka penelitian ini ingin mempelajari tentang potensi fototransformasi porfirin – khlorin untuk terjadinya *radiationless decay* dan melalui *funnel* apa fototransformasi porfirin – khlorin akan berjalan.

1.2. Rumusan Masalah

1. Bagaimana profil *Potential Energy Surface* dari fototransformasi porfirin ke khlorin?
2. Bagaimanakah bentuk “*funnel*” reaksi fototransformasi porfirin ke khlorin dan apakah terjadi proses *radiationless decay*?

1.3. Tujuan Penelitian

1. Untuk mengetahui profil *Potential Energy Surface* dari fototransformasi porfin ke khlorin.
2. Untuk mengetahui bentuk “*funnel*” reaksi fototransformasi porfin ke khlorin dan apakah terjadi proses *radiationless decay*.

1.4. Manfaat Penelitian

1. Dapat mengetahui profil *Potential Energy Surface* dari fototransformasi porfin – khlorin.
2. Dapat mengetahui bentuk “*funnel*” reaksi fototransformasi porfin ke khlorin dan apakah terjadi proses *radiationless decay*.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Perspektif Al-Qur'an Pada Teknologi

Sunarko, A. (2015), membahas secara komprehensif tentang ilmu pengetahuan dan teknologi dalam sudut pandang Al-Qur'an, lebih khusus tentang teknologi yang istilah tersebut belakangan seringkali diasosiasikan dengan alat yang canggih dan berbasis mesin mekanis terkomputerisasi atau memiliki kecerdasan buatan. Namun, teknologi meliputi bidang yang lebih luas dibanding komputer itu sendiri, dalam Kamus Besar Bahasa Indonesia arti teknologi ialah kemampuan teknik dari suatu ilmu pengetahuan berdasarkan serangkaian proses teknis. Al-Qur'an al Kariim memuat firman Allah SWT. yang memerintahkan kita untuk melihat, memperhatikan, berpikir, mengetahui tentang kesempurnaan penciptaan sampai pemeliharaan alam semesta oleh Allah ini untuk kemudian memanfaatkan kesemuanya dalam kebaikan. Dalam Al-Qur'an Surah Al-Jatsiyah ayat 13 Allah berfirman:

وَسَخَّرْنَا مَا فِي السَّمٰوٰتِ وَمَا فِي الْاَرْضِ جَمِيعًا مِّنْهُۥٓ اِنَّ فِيْ ذٰلِكَ لَآيٰتٍ لِّقَوْمٍ
يَتَفَكَّرُوْنَ ﴿١٣﴾

Artinya: “Dan dia Telah menundukkan untukmu apa yang di langit dan apa yang di bumi semuanya, (sebagai rahmat) daripada-Nya. Sesungguhnya pada yang demikian itu benarbenar terdapat tanda-tanda (kekuasaan Allah) bagi kaum yang berfikir.”

Teknologi merupakan buah dari keberhasilan manusia dalam memanfaatkan apa yang telah Allah SWT. tundukkan. Allah telah mengaruniakan

akal dan nafsu secara beriringan pada manusia sehingga dalam memanfaatkan apa yang telah Allah tundukkan ini perlu dibarengi dengan kesadaran yang penuh dengan taqwa. Allah mengategorikan insan yang mampu menggabungkan akal dan pemanfaatan teknologi ini dikenal sebagai *Ulul Albab* dalam QS. Ali Imran (3) ayat 190-191:

إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ لآيَاتٍ لِأُولِي الْأَلْبَابِ . الَّذِينَ يَذْكُرُونَ اللَّهَ قِيَامًا وَقُعُودًا وَعَلَىٰ جُنُوبِهِمْ وَيَتَفَكَّرُونَ فِي خَلْقِ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ رَبَّنَا مَا خَلَقْتَ هَذَا بَاطِلًا سُبْحَانَكَ فَقِنَا عَذَابَ النَّارِ

Artinya: “*Sesungguhnya dalam penciptaan langit dan bumi, dan silih bergantinya malam dan siang terdapat tanda-tanda bagi orang-orang yang berakal. (yaitu) orang-orang yang mengingat Allah sambil berdiri atau duduk atau dalam keadan berbaring dan mereka memikirkan tentang penciptaan langit dan bumi (seraya berkata): “Ya Tuhan kami, tiadalah Engkau menciptakan ini dengan sia-sia, Maha Suci Engkau, maka peliharalah kami dari siksa neraka”*”

Muhammad Quthub dan kitabnya “*Manhaj Attarbiyah Al-Islamiyah*” mengomentari ayat Ali Imran diatas bahwa ayat–ayat tersebut menggambarkan secara sempurna metoda penalaran dan pengamatan Islami terhadap alam. Ayat-ayat itu mengarahkan akal manusia kepada fungsi pertamanya di antara sekian banyak fungsinya, yakni mempelajari ayat-ayat Tuhan yang tersaji di alam raya ini. Ayat-ayat tersebut bermula dengan *tafakkur* dan berakhir dengan amal. Pengetahuan tentang hal terakhir ini mengantar ilmuan kepada rahasia–rahasia alam, dan pada gilirannya mengantarkan pada penciptaan teknologi yang menghasilkan kemudahan dan manfaat bagi manusia.

2.2. Porfirin dan Hidroporfirin

Porfirin merupakan senyawa esensial yang ada di hampir setiap makhluk hidup. Dari bahasa Yunani “*porphura*” yang berarti “ungu” merupakan asal dari

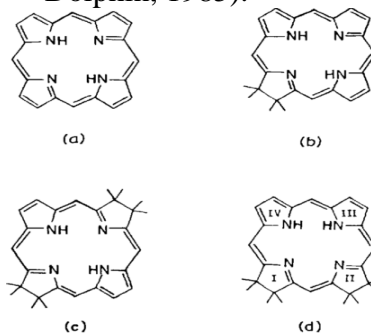
kata porfirin, dan porfirin sendiri merupakan senyawa yang sebagian besar memiliki warna yang terang (Dobhal, 2015). Kelimpahan porfirin di alam dikarenakan banyaknya peran yang dimiliki oleh senyawa tersebut dalam berbagai proses metabolisme makhluk hidup. Porfirin yang merupakan senyawa nukleus makrosiklik adalah ligand tetradentat yang memiliki struktur tetrapirola membentuk *crow*n (mahkota), senyawa makrosiklik ini di alam kebanyakan membentuk kompleks dengan ion logam yang terletak di pusat porfirin. Selain adanya ion logam di pusat senyawanya. Variasi jenis ion logam di pusat senyawa porfirin, substituen yang terikat di cincin pirola, maupun di posisi *meso*- akan menghasilkan derivat porfirin yang memiliki peran masing-masing dalam metabolisme.

Di alam, porfirin memiliki peran-peran untuk transportasi oksigen dan penyimpanan (hemoglobin dan myoglobin), transfer elektron dan energy (sitokrom dan klorofil), dan biokatalis enzim (*co*-enzim B₁₂). Dari tiga peran ini, sebagian senyawa yang menjadi contoh memiliki jenis-jenis pusat ion logam yang berbeda, hemoglobin dan sitokrom berupa ion besi, klorofil memiliki ion magnesium, dan *co*-enzim B₁₂ dengan ion Nikel di pusatnya (Dobhal, 2015). Karena perbedaan ion logam di atom pusatnya inilah, beberapa derivat porfirin memiliki warna yang berbeda, seperti hijau pada klorofil yang memiliki magnesium dan merah pada senyawa *heme*- yang ion logam pusatnya adalah besi. Porfirin-porfirin yang memiliki ion logam sebagai senyawa selanjutnya disebut porfirin-logam (*metalloporphyrin*). Sedangkan porfirin bebas ion logam atau yang dikenal sebagai *Free-Base Porphyrin* (FBP) atau bisa disebut sebagai “porfin” juga eksis di dalam organisme sebagai prekursor untuk sintesis porfirin.

Nukleus porfin memiliki sistem 18 elektron π terkonjugasi yang memenuhi aturan Huckel untuk membentuk aromatisitas senyawa, dan membuatnya berada dalam keadaan sistem makrosiklik yang sangat stabil. Ketika satu ikatan rangkap pada cincin pirola di bagian perifer tereduksi menghasilkan struktur yang berbeda yang disebut *Khlorin*, dan *Bacteriokhlorin* adalah ketika dua ikatan rangkap perifer semuanya tereduksi. Dua struktur ini kemudian dikenal sebagai *hydroporphyrin* dan tetap mempertahankan sifat aromatisitasnya karena sistem elektron terkonjugasinya masih terjaga, *khlorin* merupakan struktur makrosiklik parental untuk senyawa klorofil. *Corrin* yang juga derivat dari porfirin yang merupakan struktur parental untuk *co*-enzim B₁₂ berbeda karena bukan senyawa planar dan juga tidak aromatis, tetapi memiliki warna yang sangat kuat karena sistem *extended conjugation*. Struktur-struktur parental ini bisa diamati dari nomenklatur yang dibuat oleh Hans Fischer yang juga memberikan detail penomoran atom-atom pada struktur porfin pada gambar 2.1. Sedangkan detail penggambaran struktur *hydroporphyrin* ditunjukkan oleh gambar 2.2.



Gambar 2.1. Nomenklatur dan Penomoran Porfin (Wijesekera dan Dolphin, 1985).

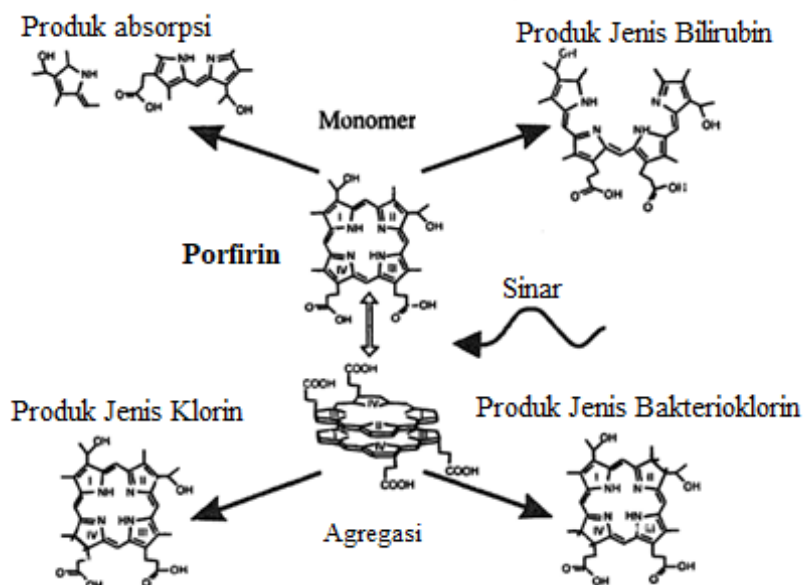


Gambar 2.2. Struktur Porfirin dan Hidroporfirin (a) Porfin (b) Khlorin (c) Bakteriokhlorin (d) Isobakteriokhlorin (Ravikanth dan Chandrashekar, 1995).

Petke dan Maggiora (1986) menjelaskan bahwa similaritas yang tinggi antara porfirin dengan klorofil membuktikan bahwa senyawa porfirin menjadi ligan yang berperan sangat penting dalam proses fotosintesis yang dikerjakan oleh klorofil. Dalam fotosintesis terdapat dua fitur kunci agar prosesnya bisa berjalan, yaitu kemampuan untuk mengabsorpsi, mentransfer, dan menangkap energi elektron yang tereksitasi oleh pancaran foton dari sinar matahari. Yang kedua adalah kemampuan untuk memanfaatkan atau menyalurkan energi yang telah ditangkap. Porfirin mampu menyelesaikan proses-proses tersebut dikarenakan sistemnya yang sesuai untuk keperluan fotosintesis, kemampuan untuk mengabsorpsi, mentransfer dan menangkap energi dari proses fotokimia pada porfirin berasal dari sistemnya yang baik. Transfer elektron merupakan peran yang penting dalam setiap proses kimia maupun biologi, dalam proses fotosintesis konversi energinya melibatkan keadaan *electronic transfer* (ET) yang terinduksi oleh cahaya, keadaan ini diinisiasi oleh pembentukan keadaan *charge transfer* (CT) yang kemudian menyebabkan terbentuknya donor dan aseptor dalam lingkungan molekuler. Contohnya, pada bakteri fotosintetik ungu ET akan terjadi dari 'pasangan spesial' dimer molekul bakterioklorofil donor kepada bakterioklorofil aseptor dengan transfer lanjutan beruntun elektron menuju molekul bakteriofeofitin dalam waktu 10^{-11} detik, menghasilkan pasangan radikal. Selain itu, proses ET ini terjadi dengan saingan berupa relaksasi vibrasional yang terjadi dari konfigurasi inti non-ekuilibrium donor yang tereksitasi di atas titik persimpangan (*crossing point*) Permukaan Energi Potensial antara kompleks netral dan pasangan radikal.

Konsekuensi terjadinya transfer elektron ini kemudian dibahas secara lebih detail oleh Fajer, dkk. (1986), yang menunjukkan bahwa ada indikasi porfirin dan

turunannya dapat mengalami *rearrangements* (penataan ulang) selama proses transfer elektron karena molekulnya memiliki sifat fleksibel. Dengan memperhatikan data kristalografi khlorin, klorofil a, dan senyawa kompleks Mg-Porfirin, ternyata didapati adanya fleksibilitas pada konformasi rangka porfirin tersebut. Spektrum yang luas dari reaksi enzimatik dan fotosintesis diproses melalui radikal π derivat porfirin (termasuk khlorin dalam klorofil), menyebabkan adanya konsekuensi yang harus dipertimbangkan dari fleksibilitas makrosiklik porfirin, yakni jarak dan orientasi antara donor dengan aseptor, interaksi antar ligan, gugus polar atau muatan yang berdekatan, profil elektronik, dan *gap* antara HOMO a1_u dan a2_u . Selanjutnya, riset yang dilakukan oleh Rotomskis, dkk. (1997) menyatakan bahwa aktivitas fotodinamika yang dialami oleh porfirin dapat menyebabkan terjadinya fotodestruksi, pada akhir proses fotoluminasi tersebut terdapat senyawa baru yang memiliki daerah serapan berbeda yang ternyata menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah khlorin dan bakteriokhlorin. Skemanya ditunjukkan pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Skema Fotoiluminasi Porfirin (Rotomskis, dkk., 1997)

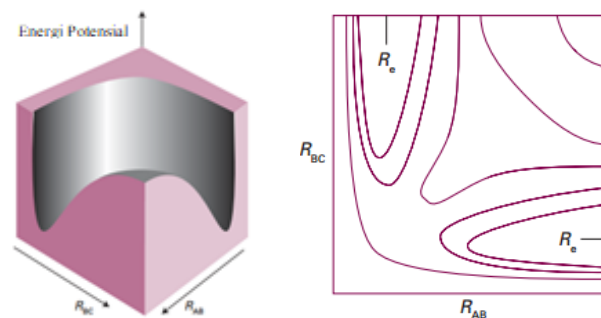
Banyaknya manfaat dan kegunaan porfirin serta turunannya membuatnya dapat dimanfaatkan secara luas dalam banyak bidang, terutama yang berkaitan dengan fotokimia. Dougherty, dkk. (1984) menyebutkan penggunaan porfirin dan turunannya pada terapi fotoradiasi untuk tumor, porfirin digunakan sebagai fotosensitizer. Terapi fotoradiasi untuk tumor jenis ini dilakukan karena turunan porfirin terlokalisasi dan memiliki retensi di sebagian besar jenis tumor, dan dapat melakukan tindakan fotodinamik untuk membuat singlet oksigen setidaknya pada tahap pertamanya. Hagfeldt dkk., (2010) dalam jurnal *Chemical Reviews* menyebutkan porfirin sebagai salah satu *dye* untuk perangkat panel surya jenis *Dye-sensitized Solar Cells* (DSSC), perangkat ini mengaplikasikan prinsip fotosintesis buatan (*artificial photosynthesis*) dengan menggunakan *dye* sebagai penambah kepekaan (*sensitizer*) terhadap cahaya matahari yang akan dipanen/ditangkap (*light harvest*), porfirin yang faktanya merupakan salah satu komponen utama dari klorofil berhasil memberikan nilai efisiensi konversi energi cahaya matahari menjadi energi listrik yang relatif baik, yakni sebesar 12.3%. Hal ini dapat terjadi karena tingkat energi HOMO dan LUMO dari porfirin sesuai dengan kebutuhan serta absorpsi yang sangat kuat pada pita serapan B di daerah 400 – 500 nm dan pada pita serapan Q pada daerah 500 – 700 nm.

2.3. Potential Energy Surface (PES)

2.3.1 Pengertian

Dalam membahas dinamika reaksi, maka akan muncul beberapa aktivitas dalam dinamika tersebut, seperti balasan reaktif, teori keadaan transisi, dinamika reaksi tumbukan molekul, dan dinamika transfer elektron. *Potential Energy*

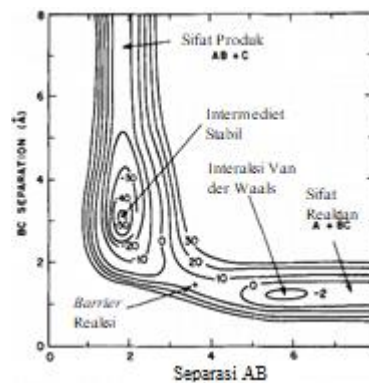
Surfaces muncul lebih detail pada dinamika reaksi tumbukan molekul. Permukaan Energi Potensial merupakan penggambaran tingkat-tingkat energi potensial dari molekul yang terlibat dalam sebuah reaksi. Atkins dan Paula (2010) menjelaskan bahwa PES merupakan salah satu konsep penting untuk membahas peristiwa tumbukan dalam sebuah reaksi, dengan mengasumsikan energi potensial atom yang terlibat dalam reaksi sebagai fungsi dari posisi relatifnya. PES bisa disusun dari data-data eksperimen maupun kalkulasi kimia kuantum. Contoh mudah yang bisa diberikan adalah reaksi tumbukan antara atom H dengan molekul H₂, atom H sebagai H_a dan 2 atom pada molekul H₂ sebagai H_b dan H_c. Pada mulanya jarak antara atom H_a dan H_b (R_{ab}) adalah tak terbatas, sedangkan jarak pada H_b–H_c (R_{bc}) adalah panjang ikatan ekuilibrium untuk molekul H₂. Reaksi tumbukan yang sukses akan menunjukkan kondisi kebalikan yakni R_{ab} akan memiliki nilai panjang ikatan ekuilibrium molekul H₂ dan R_{bc} menjadi tak terbatas. Plot dari energi total sistem tersebut dilihat dari R_{ab} dan R_{bc} memberikan profil PES seperti pada gambar 2.4.



Gambar 2.4. Profil PES Tumbukan Atom H dengan Molekul H₂ (Atkins dan Paula, 2010).

Dalam bidang dinamika kimia salah satu yang menjadi pokok bahasan penting adalah *Potential Energy Hypersurface*, yaitu energi elektronik dari segolongan atom-atom N yang berinteraksi sebagai fungsinya terhadap koordinat posisi relatif $3N - 6$. Sistem reaktif partikular menjadi sebuah ciri pada PES karena

berisi informasi tentang reaktan dan produk dalam kondisi terisolir, informasi berupa ketika terjadi pembentukan ulang suatu molekul yang melibatkan pemutusan sekaligus pembentukan ikatan baru, adanya interaksi van der Waals, juga terdapat ambang energi yang harus dilampaui agar reaksi terjadi, serta reaksi intermediet sesaat yang memiliki geometri dan sifat tersendiri, dapat diilustrasikan pada gambar 2.5.



Gambar 2.5. Kontur PES (Tully, 1980)

Kebanyakan eksperimen dan pendekatan teoritik yang dilakukan hanya berpusat pada satu tujuan, penjelasan PES secara kualitatif dan kuantitatif. Namun beberapa riset dengan teknik yang berbeda berhasil mengungkapkan pengetahuan baru mengenai daerah lain ataupun fitur-fitur pada PES. Pengukuran termokimia maupun spektroskopik kurang begitu berpengaruh terhadap penentuan intermediet yang stabil. Sifat transport dan pengukuran diferensial *cross-section* elastis/non-elastis berguna untuk mengetahui interaksi antara molekul sebelum terjadinya pembentukan ulang yang menjadi ‘pintu masuk’ dan ‘pintu keluar’ pada lembah PES. Tentang daerah bentuk transisi informasinya bisa didapatkan dari energi atau suhu tergantung reaksi saat persimpangan, lebih jelasnya, yakni dari pola kecepatan dan sudut spesifik dari hamburan produk yang dihasilkan dari tumbukan monoenergetika reaktan. Pada jalur yang koordinatnya jauh dari koordinat reaksi

dan merupakan jalur yang kurang populer untuk dilewati saat terjadi reaksi, bisa dicapai melalui percepatan *beam* reaktan atau reaktan yang dipreparasi dalam bentuk internal spesifik. Di sisi lain yang agak serupa, pendekatan teoritik yang berbeda juga bisa dipakai pada fitur-fitur lain pada PES, contohnya adalah metode penentuan determinan tunggal *Self-consistent Field* (SCF) yang bisa membahas tentang sifat dari fragmen kulit tertutup (*closed-shell*) terisolasi, pendekatan pertubasi cocok untuk menentukan interaksi van der Waals, dan pendekatan *Configuration Interaction* (CI) yang kompleks ataupun prosedur semi-empirik merupakan metode mendasar untuk penentuan ambang reaksi yang akurat. Mensintesa semua informasi yang berbeda-beda tersebut menjadi suatu PES terbaik adalah objektif utama, yang apabila diperbaiki secara kontinu, akan tersaji ikhtisar kuantitatif mengenai sistem reaktif kimiawi partikular (Tully, 1980).

Pada skala yang lebih kecil seperti separasi antar-inti, eksplorasi terhadap bagaimana energi molekul dapat bervariasi seiring panjang ikatannya yang kemudian didapatkan sebuah kurva energi potensial (*potential energy curve*) molekul, disebut demikian karena energi kinetik dari inti stasioner adalah nol. Ketika kurva telah ditentukan secara kalkulasi maupun eksperimental maka identifikasi panjang gelombang ekuilibrium, separasi antar-inti pada titik minimum kurva, dan energi disosiasi ikatan dapat dilakukan (Atkins and Paula, 2010). Sama halnya dengan PES, ketika terbangun dengan akurat maka akan mampu menampung informasi karakteristik interaksi elektronik beberapa sistem reaktif kimiawi yang akan sangat berguna untuk banyak keperluan. Sifat-sifat seperti reaksi endo- atau eksoergisitas (*ergik*: diaktifkan oleh sesuatu) dan korelasi keadaan elektronik reaktan & produk bisa terbukti dengan segera dari PES. Negatif dari

derivat energi potensial yang berhubungan dengan perpindahan posisi memberikan rentetan gaya kepada inti, kekuatan dan arahnya dapat dibuktikan melalui PES dari gaya kimia yang secara pokok mendikte arah tumbukan. Tujuan mekanika kuantum ataupun klasik adalah menunjukkan jejak pergerakan inti yang melewati PES dan bisa menjelaskan baik pengertian kualitatif tentang terjadinya proses tumbukan maupun prediksi kuantitatif yang dihasilkan dari kejadian tersebut (mekanisme reaksinya). Informasi distribusi kecepatan dan angular produk yang sangat detail bisa didapatkan dari kalkulasi dinamik, kalkulasi dinamik juga dapat menjelaskan pembagian energi antara keadaan internal produk spesifik, hal ini sama baiknya seperti informasi kasar/mentah dari rerata reaksi absolut. Eksperimen numerik berdasarkan PES bisa dilakukan apabila sulit untuk melaksanakan penelitian basah dalam laboratorium, contohnya reaktan yang jauh dari ekuilibrium ataupun reaktan yang dipreparasi dalam keadaan internal spesifik. Lebih jauh, dalam sistem dimana transisi elektronik dapat terjadi (transisi dari satu PES ke PES lainnya), karakterisasi pada lebih dari satu PES harus dilakukan, yakni pada PES seluruh keadaan elektronik yang kemungkinan terlibat dalam sebuah tumbukan. Dengan terus berkembangnya konsep matriks PES, banyak fenomena yang bisa dicari, termasuk transfer energi elektronik, transfer muatan, reaksi spin-terlarang, transfer energi elektronik ke energi vibrasi, transisi tanpa radiasi (*radiationless transitions*), dan lain-lain (Tully, 1980).

2.3.2 Teoritika PES

Definisi asal yang digunakan untuk membangun metode teoritis dalam mengkomputasi PES adalah adiabatik PES oleh Born & Oppenheimer pada 1927 dan realisasi oleh London pada 1929 tentang betapa pentingnya konsep ini untuk

teori reaksi kimia. Prinsipnya, PES bisa dikomputasi dengan menentukan: setiap konfigurasi inti, energi eigen dari persamaan elektronik Schrödinger untuk setiap geometri inti diam. Kalkulasi *ab initio* untuk PES yang dapat menghasilkan akurasi kimia yang tinggi sangatlah sulit dicapai, meskipun dengan kemampuan komputer modern. *Ab initio* kuantitatif PES yang telah ada sekarang hanyalah berasal dari sistem yang sangat sederhana, yaitu H_3^+ , H_3 , dan FH_2 . Pekerjaan komputasional secara sangat luas meningkat untuk jangkauan pada sistem yang lebih besar, karena dua alasan. Pertama, waktu yang dibutuhkan untuk mengkomputasi *single point* pada PES meningkat secara drastis seiring jumlah elektron yang terdapat pada sistem, aturan dasar yang mendekati adalah waktu kalkulasi meningkat pesat seiring dengan kekuatan keempat bilangan elektron. Kedua, jumlah poin-poin yang dibutuhkan agar dapat memadai untuk karakterisasi PES berkembang seiring dengan bilangan derajat kebebasan inti. Oleh karena itu, jika ada 10 poin dibutuhkan untuk menentukan kurva potensial diatomik, kasarnya butuh 10^3 untuk triatomik, 10^6 untuk sistem 4 atom, dst. Prognosa untuk menentukan PES yang baik secara kuantitatif murni hanya dengan teknik *ab initio* untuk sebagian besar sistem kimia sangatlah suram jika ingin mendahului masa depan. Karena harus membangun prosedur untuk penggabungan sistematis dari berbagai jenis informasi eksperimental ke dalam alat-alat yang dimiliki untuk membangun PES. Teori *ab initio* harus berperan aktif pada program ini. Informasi eksperimental yang tersedia hampir selalu tidak akan pernah cukup secara sendirinya. Kalkulasi *ab initio* bisa memberikan *input* tambahan, yakni yang bernilai secara partikular karena ia bisa difokuskan pada sifat-sifat tak tentu yang paling krusial dari PES. Untuk mengkonstruksi PES informasi eksperimental yang akan digunakan dapat

digolongkan menjadi dua, yaitu 'empiris' atau 'semipiris'. Untuk metode empirik, sedikit banyak akan menggunakan bentuk fungsional arbitrer untuk merepresentasi PES dan memilih parameter yang sesuai dengan data eksperimen. Pendekatan jenis ini sangat beresiko, karena data eksperimental biasanya hanya akan terpecah pada daerah-daerah yang terbatas pada PES, seperti daerah lembah milik reaktan dan produk, bahkan mungkin hanya di sekitar intermediet yang stabil. Jumlah PES empiris untuk diinterpolasi, secara frekuensi poin-poinnya terpecah dalam jarak yang besar, dan secara ekstrim bergantung pada bentuk fungsional arbitrer yang diterapkan. Namun, faktanya memang menambahkan parameter agar permukaan (pada PES) bisa terlihat baik sering dilakukan. Pendekatan ini biasanya kurang memuaskan, tapi mungkin pengecualian untuk keadaan-keadaan langka yang data-data eksperimental pokok atau teoritikal yang baik tersedia (Tully, 1980).

Dipaparkan lebih lanjut oleh Tully, metode semi-empirik berusaha mengurangi keberadaan arbitrer alami dari konstruksi PES dengan menerapkan kerangka spesifik yang memiliki akar-akar dalam persamaan Schrödinger. Dengan demikian, bentuk PES akan lebih terbatas, dan harapannya akan menghasilkan kontur PES yang dapat merefleksikan interaksi mekanika kuantum realistik yang bisa menunjukkan gaya-gaya kimiawi. Namun, tentu ada batasan-batasan serius pada teknik pendekatan ini. Pendekatan terhadap persamaan Schrödinger harus dilakukan untuk menurunkan kerangka semi-empirik yang mungkin kurang akurat, mungkin saja kerangka tersebut tidak terlalu fleksibel untuk merepresentasikan secara akurat permukaan yang sebenarnya, ataupun metode itu sendiri sudah sangat kompleks dan sulit untuk diterapkan. Namun seiring perkembangan teknologi, dua masalah sebelumnya akan dapat diatasi, dan yang ketiga adalah harga, baik

menyangkut perangkat-perangkat pendukung penelitian maupun lama waktu yang harus dibayarkan jika ingin menghasilkan PES yang baik dan kuantitatif. Banyak hal membingungkan yang masih membayangi jika ingin menggunakan metode ini, terutama untuk mengkomputasi energi elektronik, beberapa yang telah diterapkan diantaranya CNDO, INDO, MNDO, Hückel, $X\alpha$, dll. Orbital molekuler semi-empirik yang menggunakan fungsi gelombang determinan tunggal kurang cocok untuk menentukan PES pada studi dinamika kimia, salah satu alasannya ialah seringnya terjadi kegagalan untuk mendeskripsikan limit fragmentasi dengan benar oleh konfigurasi tunggal. Dan juga, metode konfigurasi tunggal tidak cukup memadai untuk melebur efek-efek pencampuran konfigurasi yang mungkin terjadi, contohnya pada daerah sekitar persimpangan permukaan. Hal ini bisa diatasi secara mendasar dengan pembentukan multi-konfigurasi orbital molekuler semi-empirik, atau dalam nama lainnya yaitu metode ikatan valensi semi-empirik.

2.3.3 Pendekatan-pendekatan Untuk PES

Atkins dan Paula (2010) mengisyaratkan bahwa untuk memahami fenomena yang terjadi di dalam PES secara detail, harus terlebih dahulu memahami struktur molekul yang oleh **Born–Oppenheimer** dijelaskan bahwa inti atom yang memiliki massa lebih berat daripada elektron ditetapkan sebagai substansi dengan lokasi diam secara arbitrer, sedangkan elektron sebagai substansi yang bergerak dalam bidangnya. Setelah memahami hal tersebut, selanjutnya interaksi pada molekul diatomik maupun poliatomik dapat dipahami lebih jauh, bahwa interaksi dengan variasi panjang dan sudut ikatan dapat menghasilkan PES, bentuk ekuilibrium secara keseluruhan dari molekul memiliki hubungan dengan *global minimum* permukaan tersebut. Teori lain yang digunakan untuk menjelaskan

struktur molekul adalah **Teori Ikatan Valensi (TIV)**, teori mekanika kuantum pertama yang dikembangkan, yang melibatkan konsep-konsep seperti spin berpasangan, ikatan σ dan π , dan hibridisasi. Namun TIV tidak akan dibahas lebih jauh, karena teori lain yang lebih sesuai untuk menjelaskan struktur molekul secara lebih realistis akan digunakan, yaitu **Teori Orbital Molekul (TOM)**. Dalam TOM, elektron tidaklah terikat secara partikular di satu daerah, namun menyebar di seluruh molekul yang kemudian disebut sebagai ‘awan elektron’. Kemudian teori ini dibangun untuk sistem yang lebih kompleks seperti sistem poliatomik, untuk mengetahui orbital molekular pada sistem ini, hampir sama seperti sistem diatomik hanya saja orbital atomik untuk membangunnya lebih banyak yang digunakan. Bentuk matematisnya secara umum adalah

$$\psi = \sum_0 c_0 \chi_0 \quad (2.1)$$

orbital atomik dilambangkan oleh χ_0 dan sum merupakan ekstensi untuk seluruh orbital valensi dari semua atom yang ada di molekul. Pendekatan-pendekatan yang dapat dilakukan untuk orbital molekul poliatomik antara lain adalah pendekatan Hückel dan pendekatan komputasi. Pendekatan Hückel memiliki beberapa kunci; pertama, mengabaikan *overlap* (tumpang-tindih) dan interaksi antara atom-atom yang bukan merupakan tetangga; kedua, diekspresikan dalam bentuk yang ringkas dengan menunjukkan matriks-matriks; ketiga, kekuatan ikatan π dalam sistem terkonjugasi diperlihatkan dengan energi π -binding, energi delokalisasi, dan energi pembentuk ikatan π .

Sedangkan pendekatan komputasi, menggunakan persamaan Hartree–Fock sebagai penerapan persamaan Schrödinger yang berdasarkan pada pengisian elektron pada orbital molekular individual, sedangkan persamaan Roothaan

digunakan sebagai versi persamaan yang berdasarkan pada orbital molekul yang diekspresikan oleh kombinasi linear orbital molekul (*linear combinations of molecular orbitals*). Pendekatan terhadap integral dengan kalkulasi semi-empirik dilakukan dengan mengestimasi integral-integral dengan data empiris, seperti halnya metode *ab initio* yang mengevaluasi seluruh integral secara numerik. Di dalam pendekatan komputasi juga terdapat **Teori Fungsional Densitas** (*Density Functional Theory: DFT*) yang membangun persamaan berdasarkan densitas elektron daripada fungsi gelombangnya. Karena beberapa larangan yang ada di pendekatan Hückel bisa dihindari, maka pendekatan dengan komputasi ini lebih diminati oleh kimiawan modern, selain karena bisa mengkalkulasi bentuk dan energi orbital molekul, juga dapat memprediksi struktur dan reaktivitas molekul dengan akurat.

2.3.3.1. Persamaan Hartree–Fock

Pertama akan diturunkan fungsi gelombang elektron banyak yang berasal dari fungsi gelombang elektron tunggal:

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2) \dots \psi_z^\beta(N_e) \quad (2.2)$$

Ini merupakan fungsi gelombang untuk molekul N_e elektron kulit tertutup yang mana elektron 1 mengisi orbital molekular ψ_a dengan spin α , elektron 2 mengisi orbital molekular ψ_a dengan spin β , dan seterusnya. Hanya jenis kulit tertutup yang harus dipertimbangkan. Fungsi gelombang harus memenuhi prinsip Pauli dan mengubah tanda dibawah permutasi dari setiap pasangan elektron. Untuk mencapai perilaku tersebut, fungsi gelombang ditulis sebagai total dari seluruh permutasi dengan tanda yang sesuai:

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2) \dots \psi_z^\beta(N_e) - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1) \dots \psi_z^\beta(N_e) + \dots \quad (2.3)$$

Terdapat term $N_e!$ dalam penotalan ini, dan seluruh penotalan dapat ditulis sebagai determinan Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \dots & \dots & \psi_z^\beta(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \dots & \dots & \psi_z^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \psi_a^\alpha(N_e) & \psi_a^\beta(N_e) & \dots & \dots & \psi_z^\beta(N_e) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

Faktor inisial menjamin bahwa fungsi gelombang akan dinormalisasi jika komponen orbital molekul dinormalisasi.

Ketika fungsi gelombang determinantal dikombinasikan dengan prinsip variasi, fungsi gelombangnya akan optimum, dalam artian sesuai dengan energi total terendah, dan harus memenuhi versi modifikasi dari persamaan Schrödinger, yang ditulis sebagai susunan **persamaan Hartree–Fock**:

$$f_1 \psi_m(1) = \varepsilon_m \psi_m(1) \quad (2.5)$$

untuk setiap orbital molekular ψ_m , operator Fock f_1 memiliki term yang ditunjukkan secara matematis:

- Energi kinetik elektron dalam ψ_m ;
- Energi potensial dari interaksi antara elektron dalam ψ_m dan inti dalam molekul;
- Interaksi repulsif antara elektron dalam ψ_m dan elektron lain dalam molekul;
- Efek korelasi spin antar elektron dalam molekul.

Karena operator Fock melibatkan efek-efek dari seluruh elektron lain pada elektron 1, hal itu memperjelas ketergantungan pada fungsi gelombang dari elektron-elektron tersebut. Untuk mengerjakannya, bentuk inisial dari seluruh fungsi gelombangnya harus ditebak/ditentukan, dan digunakan dalam definisi operator

Fock dan kemudian menyelesaikan persamaan Hartree–Fock. Proses tersebut kemudian dilanjutkan dengan fungsi gelombang baru yang ditemukan hingga setiap siklus kalkulasi memberikan energi dan fungsi gelombang yang tidak dapat berubah lagi dalam kriteria yang telah ditentukan. Hal inilah yang menjadi asal dari istilah *self-consistent field* (SCF: medan konsisten mandiri).

2.3.3.2. Metode Semi-Empirik dan *Ab Initio*

Dalam metode semi-empirik, sebagian integral terestimasi dengan memperhatikan data spektroskopik atau sifat fisik seperti energi ionisasi, dan menggunakan serangkaian aturan untuk mengatur integral tertentu menjadi setara dengan nol. Sedangkan metode *ab initio* bertujuan untuk mengkalkulasi seluruh integral yang muncul pada Fock dan tumpang-tindih matriks-matriks. Kedua prosedur ini memerlukan usaha komputasional yang besar.

$$(AB|CD) = j_0 \int A(1)B(1) \frac{1}{r_{12}} C(2)D(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.6)$$

Matriks Fock melibatkan integral-integral dari bentuk di atas dimana A, B, C, dan D adalah orbital atomik yang secara umum terpusatkan pada inti yang berbeda. Hal tersebut bisa dipahami, jika terdapat sejumlah orbital atomik yang digunakan untuk membuat orbital molekulnya, sehingga akan ada puluhan ribu integral dari bentuk ini yang akan dievaluasi. Salah satu pendekatan yang cukup sering digunakan akhir-akhir ini dalam kimia komputasi adalah CNDO (*complete neglect of differential overlap*), yang menerapkan pengaturan menjadi nol pada seluruh integral karena jika tidak maka A dan B akan berada pada orbital yang sama dan terpusat pada inti yang sama, dan begitu pula untuk C dan D. Integral yang masih tersisa kemudian disesuaikan sampai tingkat energinya bisa diterima secara wajar dengan eksperimen. Masalah pada CNDO ialah prosedur untuk mengevaluasi

seefisien mungkin ribuan orbital dari bentuk (AB I CD). Tahap ini tertangani oleh pengekspresian orbital atomik yang digunakan di LCAO (*linear combination of atomic orbital*) sebagai kombinasi linear orbital Gaussian. Sebuah orbital tipe Gaussian (*Gaussian type orbital: GTO*) merupakan sebuah fungsi dari bentuk $e^{-\zeta r^2}$. Keuntungan dari GTO terhadap orbital yang benar (proporsional dengan $e^{-\zeta r}$ untuk sistem hidrogenik) adalah bahwa dua produk fungsi Gaussian tersebut berlaku sebagai dirinya sendiri dan berada diantara pusaran dari dua fungsi yang berkontribusi (gambar 2.4). Dalam hal ini, integral empat pusat seperti pada persamaan (2.6) berubah menjadi integral dua pusat dengan bentuk berikut,

$$(AB|CD) = \int_0^1 X(1) \frac{1}{r_{12}} Y(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.7)$$

dengan X adalah Gaussian yang berhubungan dengan produk AB , dan Y adalah Gaussian yang berhubungan dengan CD . Integral dengan bentuk ini secara numerik lebih mudah dan cepat untuk dievaluasi daripada jenis aslinya yang merupakan sistem integral empat pusat. Walaupun GTO digunakan sebagai simulasi orbital atomik, namun terdapat peningkatan dalam segi kecepatan komputasi secara menyeluruh.

2.3.3.3. *Density Functional Theory*

Teknik ini belakangan secara luas sering menjadi pertimbangan serius untuk digunakan sebagai teknik kalkulasi struktur molekuler. Karena memiliki banyak keuntungan termasuk tuntutan upaya komputasional yang lebih rendah, waktu penghitung yang lebih singkat, dan persetujuan yang lebih di beberapa kasus (seperti kompleks logam-d) dengan nilai eksperimental, daripada yang sudah dicapai oleh prosedur Hartree–Fock. Tinjauan utama DFT ialah densitas elektron (ρ) ketimbang fungsi gelombangnya (ψ). Kata ‘fungsional’ pada DFT didapat dari

fakta bahwa energi pada molekul adalah sebuah fungsi atau posisi $\{\rho(r)\}$, dan dalam matematika sebuah fungsi dari fungsi disebut ‘fungsional’. Orbital yang terisi kemudian digunakan untuk mengkonstruksi densitas elektron

$$\rho(r) = \sum_m |\psi_m(r)|^2 \quad (2.8)$$

dan dikalkulasi dari persamaan **Kohn–Sham**, yang sama seperti Hartree–Fock kecuali term V_{xc} nya, persamaan ini disebut potensial korelasi pertukaran (*exchange–correlation potential*):

$$\left\{ h_1 + j_0 \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\tau_2 + V_{xc}(1) \right\} \psi_m(1) = \epsilon_m \psi_m(1) \quad (2.9)$$

Term pertama di sebelah kiri adalah kontribusi energi kinetik dan potensial elektron tunggal biasa, term kedua adalah energi potensial dari tolakan antara elektron 1 dan 2. Persamaan Kohn–Sham terselesaikan secara iteratif dan secara konsisten mandiri. Pertama, densitas elektronnya diperkirakan, umumnya pada tahap ini digunakan superposisi dari densitas elektron atomik. Pengaturan orbital ini digunakan untuk menetapkan pendekatan yang lebih baik pada densitas elektron dan proses tersebut diulang sampai densitas dan energi korelasi pertukaran mencapai keadaan konstan dalam beberapa toleransi.

2.4. *Complete Active Space – Self-consistent Field (CASSCF)*

Pada sub-bab 2.3.3 poin a. telah disebutkan bahwan SCF adalah sebuah proses pada operator Fock yang menyelesaikan sebuah fungsi yang jika menghasilkan fungsi baru maka operasi akan diteruskan sampai fungsi yang muncul adalah fungsi-fungsi yang konsisten dengan sendirinya (*self-consistent*). Dengan kata lain, SCF adalah sebuah persamaan Schrödinger untuk sistem atom

elektron banyak yang diselesaikan secara numerik dan dilakukan dengan iterasi sampai solusi tersebut konsisten mandiri. Kesulitan dalam menyelesaikan persamaan Schrödinger adalah adanya term yang memuat interaksi antar-elektron.

Energi potensial dari elektron adalah

$$V = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.10)$$

Pokok dari *sum* kedua mengindikasikan bahwa $i \neq j$, dan faktor $\frac{1}{2}$ mencegah terjadinya penghitungan ganda terhadap tolakan pasangan elektron (penghitungan 1 berinteraksi dengan 2 sama seperti 2 berinteraksi dengan 1). Term pertama adalah total dari interaksi tarik-menarik antara elektron dengan inti. Term kedua berarti total interaksi tolak-menolak antar-elektron r_{ij} adalah jarak antara elektron i and j . Adalah tidak berguna jika berharap mencari penyelesaian analitis persamaan Schrödinger dengan term energi potensial yang komplikatif, namun terdapat cara lain yakni menggunakan teknik komputasi yang memberikan penyelesaian numerikal yang sangat detail dan dapat dipercaya untuk nilai energi dan fungsi gelombangnya. Teknik yang awal mulanya diperkenalkan oleh D.R. Hartree sebelum komputer menjadi perangkat yang umum, kemudian modifikasi dilanjutkan oleh V. Fock agar bersesuaian dengan asas Pauli. Kemudian dikenal sebagai **Hartree–Fock Self-consistent Field (HF-SCF)**, untuk memahaminya, bayangkan sebuah struktur atom, misalkan dalam atom Ne, secara pendekatan orbital atom ini akan memiliki konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^6$ ditinjau dari pendekatan orbital atomik hidrogenik. Kemudian elektron-elektron pada orbital 2p mulai dipertimbangkan, dalam penulisannya di persamaan Schrödinger elektron ini dipengaruhi oleh energi potensial berdasarkan tarikan oleh inti dan tolakan dari elektron lain, maka bentuk persamaannya menjadi

$$\hat{H}(1)\psi_{2p}(1) + V(e^- \text{ lain})\psi_{2p}(1) - V(\text{koreksi pertukaran})\psi_{2p}(1) = E_{2p}\psi_{2p}(1) \quad (2.11)$$

Walaupun persamaan ini untuk elektron di 2p atom neon, ia bergantung terhadap fungsi gelombang dari setiap orbital terisi yang lainnya di atom. Persamaan yang serupa bisa juga dituliskan terhadap elektron di 1s dan 2s atom tersebut. Jenis-jenis term yang ada adalah sebagai berikut:

- Term pertama merupakan kontribusi energi kinetik dan penarikan elektron kepada inti, sama seperti di atom hidrogenik.
- Term kedua adalah energi potensial elektron tertentu yang bergantung pada elektron yang mengisi orbital lain.
- Term ketiga adalah koreksi pertukaran yang merujuk pada efek korelasi spin.

Sekali lagi, tidak ada harapan jika ingin menyelesaikan persamaan 2.10 secara analitikal. Namun masih bisa dilakukan secara numerikal jika bentuk fungsi gelombang untuk pendekatan ditentukan untuk semua orbital kecuali 2p. Prosedurnya kemudian diulangi untuk orbital lain dalam atom, yakni orbital 1s dan 2s. Rentetan kalkulasi ini memberikan bentuk terhadap orbital 2p, 2s dan 1s, serta akan muncul turunan dari bentuk set kalkulasi awalnya. Orbital-orbital baru ini kemudian bisa digunakan dalam siklus kalkulasi yang lain, yang akan menghasilkan orbital baru pangkat dua. Pengulangan akan terus berlanjut sampai orbital dan energi yang didapatkan tidak berbeda secara signifikan dengan siklus terdekat sebelumnya. Solusi tersebut kemudian disebut konsisten mandiri (*self-consistent*) dan diterima sebagai penyelesaian. Densitas elektron dikelompokkan berdasarkan kulit-kulit, kalkulasi SCF ini kemudian membantu secara kualitatif

diskusi tentang periodisasi kimia, lebih lanjut lagi dapat digunakan pada diskusi tentang fungsi gelombang dan energi presisinya (Atkins and Paula, 2010).

Complete Active Space – Self-consistent Field (CASSCF) merupakan sebuah metode kalkulasi kombinasi antara komputasi SCF dengan kalkulasi CI (*Configuration Interaction*) yang melibatkan subset dari orbital. Pada CI, orbital-orbital yang ada didalamnya disebut dengan *active space*. Dalam hal ini, maka orbital dalam metode CASSCF dioptimasi sesuai untuk keadaan tereksitasinya. Secara berkebalikan, metode *CI-singles* menggunakan orbital SCF sebagai keadaan tereksitasinya. Dikarenakan orbital-orbital HF terbiaskan terhadap keadaan dasarnya, deskripsi CASSCF untuk keadaan tereksitasi konfigurasi elektronik biasanya merupakan perbaikan. CASSCF mensyaratkan adanya dua penjabar berupa bilangan bulat, yakni jumlah elektron dan jumlah orbital dalam *active space*. *Active space* yang dimaksud adalah seberapa banyak elektron yang mengisi pada HOMO, jumlah orbital yang terisi tersebut adalah *active space*, sisa orbital yang dibutuhkan kemudian diambil dari *virtual* (LUMO). Contohnya, jika ada 4 elektron dan 6 orbital CAS maka disebut dengan CAS(4,6), jika sistem ini merupakan sistem singlet, maka *active space* nya akan terdiri dari dua orbital HOMO yang terisi 4 elektron tersebut dan sisanya dua orbital dari LUMO. Hal serupa untuk CAS(6,5), maka ada 6 elektron dan 5 orbital CAS, namun jika sistemnya adalah triplet, maka akan ada dua orbital HOMO (urutan 3 & 4) yang berisi elektron berpasangan (maka ada 4 elektron) dan dua orbital HOMO (1 & 2) berisi elektron tunggal (totalnya ada 6 elektron, 4 orbital), kemudian 1 orbital diambil dari orbital *virtual* (Foresman, 1996).

2.5. Photochemistry Reaction Funnel

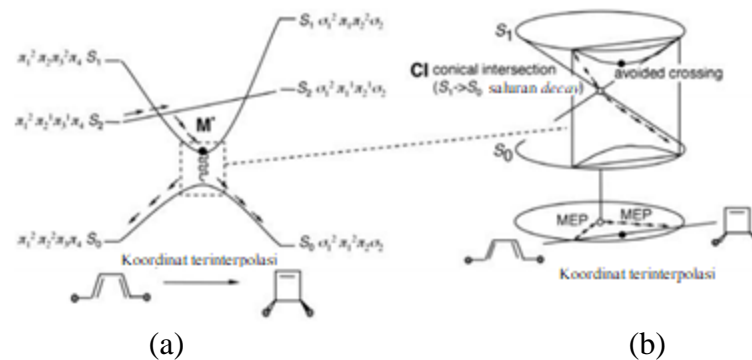
Dalam bahasa Indonesia bisa disebut sebagai ‘Terowongan’ reaksi fotokimia, yang merupakan pertemuan (titik terdekat) antara PES *excited state* dengan PES *ground state*. Pada 1935, Eyring dkk. mengklarifikasi keadaan transisi alami dan kemudian mendefinisikan jalur reaksi *ground state* pada suatu reaksi kimia. Konsep dasar ini kemudian jamak dikenal sebagai titik ‘sadel’ orde pertama pada PES *ground state*, yang keadaan transisinya berada pada titik *maxima* di sepanjang koordinat reaksi tunggal yang menghubungkan reaktan dengan produk sebagai *local minima* pada PES. Pada reaksi fotokimia, transformasi kimia lebih sering terjadi pada skema dimana PES keadaan tereksitasi secara energetika berdekatan atau bahkan *degenerate* (sama) dengan PES keadaan dasar, jenis yang paling umum untuk persimpangan PES ini adalah *conical intersection* (Brogaard, 2012).

Funnel fotokimia mengisyaratkan terjadinya *decay* yang non-radiatif, yakni meluruhnya keadaan tereksitasi ke keadaan dasar dengan tanpa mengemisikan energi radiasi. Atau juga lebih dikenal sebagai peristiwa *radiationless decay*. Pandangan klasik tentang proses *decay* ini sebelum dikenal konsep *conical intersection*, adalah *avoided crossing*. Jika *conical intersection* memberi gambaran *excited state* dan *ground state* PES pada keadaan *degenerate*, maka *avoided crossing* memberi gambaran bahwa PES keadaan tereksitasi dengan keadaan dasar masih memiliki jarak (*gap*) untuk melakukan *decay*.

2.5.1. Avoided Crossing

Pada reaksi fotokimia, reaktan adalah keadaan tereksitasi molekul secara elektronik, sedangkan produk berada pada keadaan dasar. Oleh karena itu, untuk

mendeskripsikan suatu reaksi fotokimia, terlebih dahulu perlu diketahui konfigurasi spasial untuk atom yang berkaitan dengan reaktan tersebut, titik tersebut merupakan titik *decay* dari PES keadaan tereksitasi ke PES keadaan dasar yang kemudian menginisiasi terbentuknya produk. Usaha komputasi yang dilakukan pada 1969 oleh Van der Lugt dan Oosterhoff untuk mendefinisikan reaksi fotokimia pada butadiena, mengajukan skema terjadinya *decay* oleh keadaan tereksitasi pada titik minimum keadaan tereksitasi yang berada pada daerah ‘perlintasan yang dihindari’ atau *avoided crossing* pada PES keadaan tereksitasi dan dasar, seperti digambarkan pada gambar 2.6.a Bukti keberadaan secara eksperimental peristiwa *decay* berupa fluoresensi dari titik minimum tersebut ternyata sangat kurang (fluoresensinya) dan mengindikasikan bahwa proses *decay* terjadi sangat cepat, yang hanya bisa terjadi jika *gap* energi antara PES keadaan tereksitasi dan dasar hanya berkisar beberapa kcal.mol^{-1} . Kalkulasi yang dapat dilakukan terhadap *gap* energi tersebut, adalah berupa asumsi yang berada pada simetri molekul yang ada di jalur reaksi yang memiliki *gap* energi yang bisa diukur (gambar 2.6.b). Pada kondisi titik tersebut, keadaan tereksitasi elektronik akan mengalami ekuilibrasi secara cepat dan *decay* akan terjadi pada skala waktu yang berdekatan dengan fluoresensi (yang mengizinkan banyak osilasi vibrasional) sebagai standar dalam proses konversi internal.



Gambar 2.6. *Avoided Crossing Minimum* (Domcke, 2004).

2.5.2. *Conical Intersection* (Persimpangan Kerucut)

Dalam pendekatan Born–Oppenheimer (BO) inti bergerak pada PES tunggal yang dibuat oleh elektron yang bergerak lebih cepat. Pendekatan ini jika proses-prosesnya diuraikan lagi dikenal sebagai proses elektron non-adiabatik. Proses Non-BO adalah penjabaran, dimana pendekatan BO menjadi sangat lengkap sehingga faham tentang PES kurang berlaku dan pergerakan inti dan elektron harus dianggap berada pada prinsip yang sama, proses ini biasanya melibatkan energi kinetik inti yang sangat tinggi, ketika energi ini tidak terlalu banyak, maka faham tentang PES akan mulai berlaku tetapi tetap pergerakan inti tidak boleh dibatasi pada satu permukaan. Pada tahap ini, pendekatan keadaan elektronik berpasangan (*coupled electronic state*) digunakan, pada pendekatan ini transisi tanpa radiasi (*radiationless transitions*) antara dua keadaan elektronik dapat terjadi. Transisi ini memiliki kecenderungan yang tinggi untuk terjadi pada daerah sekitar konfigurasi inti dimana PES bersimpangan. Persimpangan dua atau lebih PES terjadi karena adanya degenerasi yang ditingkatkan, ketika degenerasi ditingkatkan secara linear dalam sebuah perpindahan di persimpangan (melintas/bersimpangan), bersimpangan inilah yang merujuk pada *conical intersection*. Sub-ruang koordinat inti dimana degenerasi terangkata secara linear kemudian disebut *branching space* atau ruang *g–h*. Titik *conical intersection* tidaklah terisolir, tetapi berkelanjutan dan saling terhubung membentuk semacam ‘lapisan’ (*seam*). *Conical intersection* dapat diklasifikasikan berdasarkan beberapa kriteria (Domcke, dkk., 2004):

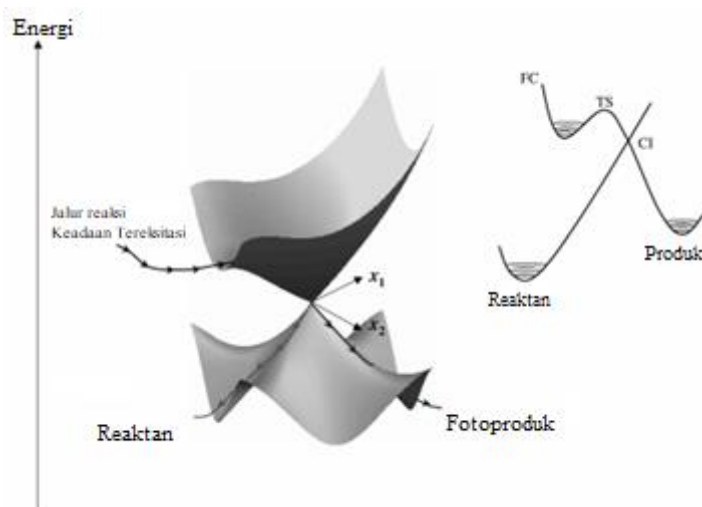
2.5.2.1. Berdasarkan Simetri Keadaan Elektronik: Aturan *Noncrossing*

Conical intersections dapat diklasifikasikan berdasarkan peran dari kumpulan dari poin-poin simetri. *Intersections* membutuhkan simetri ketika dua

keadaan elektronik membentuk komponen yang degenerat. *Conical intersection* yang tidak berada pada simetri sama disebut *accidental intersection*, yakni ketika persimpangan terjadi antara dua bentuk simetri spasial yang berbeda. Ketika PES dari dua keadaan dengan simetri yang sama elektronnya bisa melintas (*cross*), persimpangannya disebut *accidental same-symmetry conical intersection*. Berdasarkan aturan *noncrossing*, persimpangan pada simetri yang sama dari dua PES bisa terjadi di ruang dimensi $N^{\text{int}} - 2$ (di ruang *seam*), N^{int} adalah jumlah derajat kebebasan internal. Melalui komputasi, *conical intersection* dengan simetri sama lebih mudah dicapai dan dijelaskan, bahkan persimpangan simetri jenis ini memainkan peranan penting di proses elektronik non-adiabatik yang mempertahankan spin elektron total.

2.5.2.2. Berdasarkan Topografi

Conical intersection juga diklasifikasi berdasarkan bentuk dan orientasi *cone* ganda. Dengan memperhatikan adanya variabel jarak (*distances / r*) dan variabel sudut (*angle / θ*). Seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.7.



Gambar 2.7. Topografi *Double Cone: Conical Intersection* (Robb, 2011)

2.5.2.3. Berdasarkan Dimensi *Branching Space*

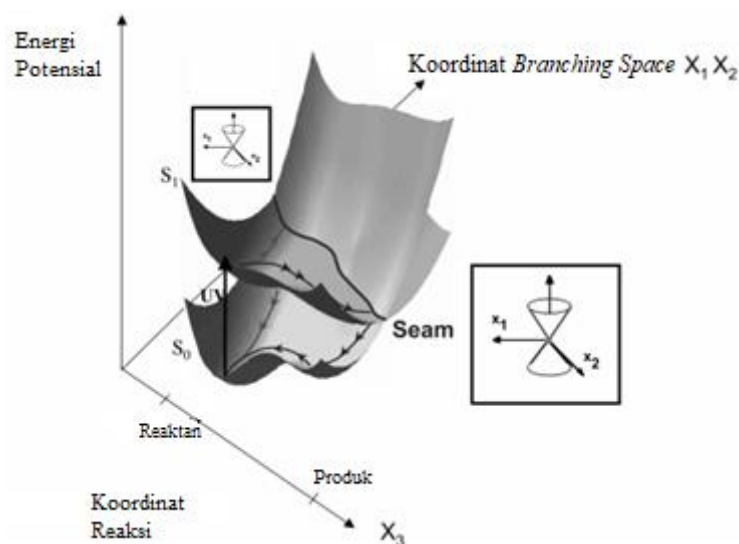
Seams pada *conical intersection* bisa dijelaskan berdasarkan η , dimensi *branching space* dengan $\eta = 2, 3$ atau 5 untuk persimpangan antara dua PES. Ringkasan dimensi *branching space* untuk dua PES *conical intersection* ada pada Tabel 1. $\eta = 2$ adalah kasus yang paling umum dari dua keadaan *conical intersection* yang bisa diaplikasikan pada Coulomb Hamiltonian (H_0) dan pada molekul yang jumlah elektronnya genap. Untuk alternatif, jika pada $\eta = 2$ jumlah elektronnya ganjil maka interaksi antara spin-orbit tidak bisa diabaikan.

Tabel 2.1. Dimensi *Branching Space* (η) dan *Space Q* (N^Q)

N^{el}	H_0^a		H_e^a	
	η	N^Q	η	N^Q
Genap	2	2	2	2
Ganjil	2	4	5	4
Ganjil^a	2	4	3	4

^a H_0 & H_e adalah Coulomb Hamiltonian (Coulomb plus spin-orbit)

^b Grup poin spasial, C_8 atau yang lebih tinggi.



Gambar 2.8. Bentuk *Seam Conical Intersection* (Robb, 2011).

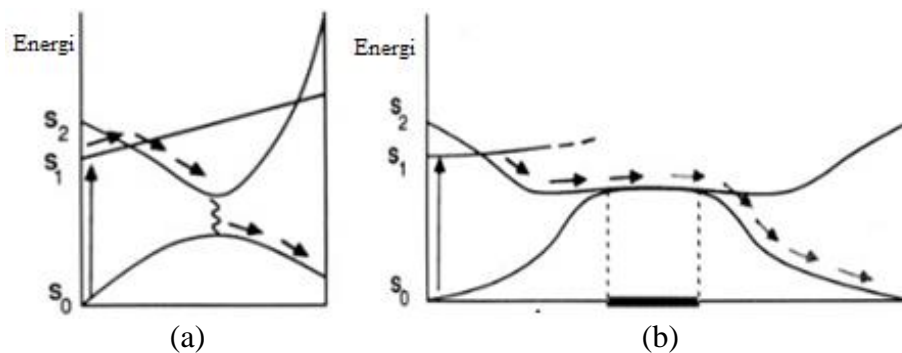
Conical intersection didefinisikan secara singkat oleh Olivucci, dkk. (1993) sebagai sebuah persimpangan antara dua keadaan meskipun memiliki simetri yang sama, akan bertemu pada sebuah garis dimensional $n - 2$ yang sejalan dengan plot energi terhadap koordinat inti internal. Di dalam publikasi ini, dijelaskan bahwa ada

dua jenis skema dinamika fotokimia yang menjelaskan perilaku butadiena dari reaktan menjadi fotoproduk. Skema pertama yang memiliki daerah seperti bentuk ‘cerobong’ yang memisahkan bagian jalur reaksi keadaan tereksitasi dengan bagian jalur reaksi keadaan dasar, pada titik ini sistem harus mengalami *radiationless decay* dari keadaan tereksitasi ke keadaan dasar, proses *decay* ini terjadi pada poin yang selanjutnya menjadi nama skema ini, yaitu *avoided crossing minima* yang berada pada jalur keadaan tereksitasi. Olivucci, dkk. selanjutnya menawarkan sebuah skema yang lebih efisien untuk dinamika fotokimia dimana tidak harus terjadi peristiwa *radiationless decay* pada keadaan tereksitasinya untuk kembali ke keadaan dasar karena *gap* pada daerah tersebut telah menjadi sedekat mungkin dengan nol, atau dalam kata lain kondisi ini disebut dengan *degenerate* yakni titik/daerah dimana keadaan tereksitasi dan dasar berada pada satu titik, skema ini disebut *conical intersection*.

2.6. *Radiationless Decay*

Radiationless decay adalah sebuah peristiwa *decay*, yaitu peluruhan dari keadaan tereksitasi kembali ke keadaan dasar pada sebuah proses reaksi fotodinamika kimia yang menghasilkan fotoproduk dari keseluruhan proses reaksi. *Radiationless decay* terjadi pada skema yang diperkenalkan oleh Oosterhoff dimana nilainya bergantung dari *gap* antara *minima* keadaan tereksitasi dengan keadaan dasar, dan titik terjadinya disebut *avoided crossing minimum*, dan menjadi nama yang dikenal untuk skema ini (gambar 2.9. a). *Radiationless decay* untuk peristiwa fotokimia memang pada mulanya dikenal pada skema *avoided crossing minimum*, namun pada perkembangannya terdapat sistem yang lebih efisien untuk terjadinya

fenomena ini yakni pada sistem *conical intersection* (gambar 2.9.b) dimana titik yang sebelumnya memiliki *gap* dinaikkan secara linear dan mencapai keadaan *degenerate* sehingga *gap* nya menjadi sedekat mungkin atau bahkan nol (Olivucci, dkk., 1993).



Gambar 2.9. Reaction Funnel, a) *avoided crossing*; b) *conical intersection* (Olivucci, dkk., 1993).

2.7. Gaussian

Gaussian merupakan sebuah mesin yang akan dipanggil secara otomatis melalui algoritma program pembantunya ketika proses “*running*” dijalankan, mesin ini akan mengkomputasi subjek sesuai perintah yang dimasukkan ke dalam mesin dalam bentuk *keyword* yang sesuai dengan kebutuhan. Gaussian mampu melakukan banyak prediksi terhadap sifat molekul dan reaksinya, seperti berikut:

- Struktur dan energi molekuler
- Energi dan struktur keadaan transisi
- Energi reaksi dan ikatan
- Orbital molekuler
- Momen multi-pole
- Muatan atomik dan potensial elektrostatik
- Frekuensi vibrasional

- Spektra IR dan Raman
- Sifat-sifat NMR
- Polarisabilitas dan hiperpolarisabilitas
- Sifat-sifat termokimia
- Jalur reaksi

Komputasi dapat dilakukan pada fase gas maupun larutan, di keadaan dasar ataupun keadaan tereksitasi. Gaussian bisa memberikan bantuan berupa mesin yang kuat untuk mengeksplorasi bidang kimia seperti efek substituen, mekanisme reaksi, permukaan energi potensial (PES), dan energi eksitasi (Foresman , 1996).

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia Komputasi, jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi (Saintek) Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang. Dilaksanakan pada bulan Januari-Februari 2019.

3.2. Alat

3.2.1. Perangkat Keras

Seluruh proses penelitian akan dilakukan dengan menggunakan komputer personal (PC) laboratorium komputasi dengan spesifikasi *processor* intel core i7, periferal komputer (VGA) intel HD *Graphics* 3000, memori akses acak (RAM) 4 GB, dan perangkat penyimpanan sebesar 600 GB.

3.2.2. Perangkat Lunak

Perangkat lunak (*software*) yang akan digunakan selama proses penelitian berupa Sistem Operasi (OS) Windows 7 Home sistem 64-bit, Gaussian 03W versi 6.0 © 1995-2004, Gaussian 09 Revisi D01 © 2013 (Gaussian 09W, 2013), GaussView 5.0.8 © 2000-2008, dan HyperChem 8.0.8 © 1995-2009.

3.3. Bahan

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian berupa struktur molekul porfin dan khlorin yang dibuat menggunakan *software* GaussView 5.0.8 berdasarkan data-data struktur molekul pada kristal porfin dan khlorin, struktur kristal porfin sesuai dengan yang digambarkan oleh Webb dan Fleischer (1965),

sedangkan struktur kristal khlorin disesuaikan dari keterangan oleh Hoppe, dkk. (1967).

3.4. Tahapan Penelitian

Penelitian akan dilakukan dengan tahapan-tahapan sebagai berikut:

1. Pemilihan Basis Set.
2. Membangun Struktur Molekul Reaksi Pembentukan Porfin ke Khlorin.
3. Menghitung PES Fototransformasi Porfin ke Khlorin.
4. Mengekstrak Geometri Molekul yang Berada di Rute Reaksi Pembentukan Khlorin Dari Porfin.
5. Menghitung Energi Orbital Molekul Porfin dan Khlorin yang Telah Diekstrak.
6. Membuat Plot *Funnel* Reaksi Fotokimia.

3.5. Langkah Kerja

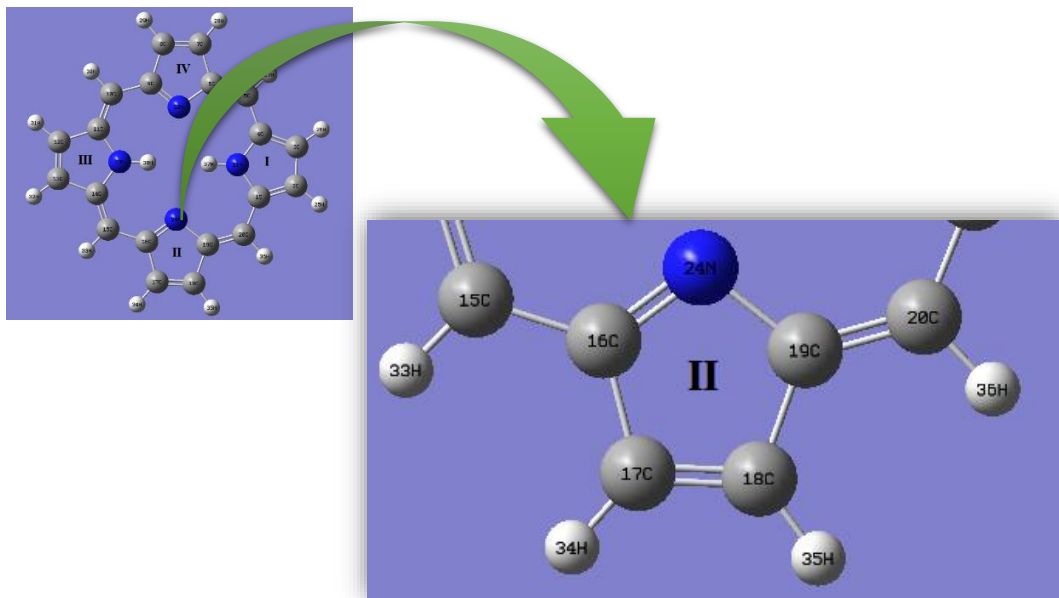
3.5.1. Pemilihan Basis Set

Pemilihan basis set dilakukan dengan cara mengoptimasi geometri struktur molekul porfin dan khlorin secara berurutan dimulai dari basis set minimal STO-3G; 3-21G; 6-31G(d,p); 6-31++G(d); 6-311+G(d,p); dan 6-311++G(3df,2pd) menggunakan Gaussian dengan metode *ground state* RHF, detail muatan 0 (nol) dan spin *singlet*. Basis set yang terpilih dan akan digunakan seterusnya adalah basis set yang menghasilkan kemiripan struktur paling dekat dengan sumber referensi yang berupa struktur kristal dari porfin (Webb, 1965) dan khlorin (Hoppe, 1967).

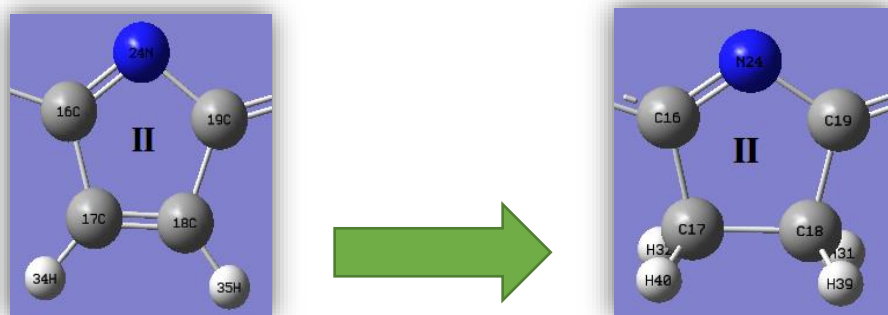
3.5.2. Membangun Struktur Molekul Reaksi Pembentukan Porfin ke Khlorin

Setelah mendapatkan basis set yang memberikan data dengan kesesuaian paling tinggi dengan data empiris berdasarkan referensi, selanjutnya struktur

molekul dasar porfin dan khlorin yang telah dioptimasi akan dibuat plot reaksi transisi antara keduanya, dalam plot ini akan ada variasi struktur molekul porfin yang secara bertahap akan mengalami perubahan panjang (r) dan sudut (θ) ikatan antara atom C dan H pada cincin *pyrrole* II, dan juga pemutusan ikatan rangkap antara dua atom karbon menjadi ikatan tunggal saja, transisi berakhir dengan terbentuknya struktur molekul khlorin.



Gambar 3.1 Penomoran pada Struktur Porfin



Gambar 3.2 Cincin Pirola Transformasi Porfin ke Khlorin

Perubahan struktur molekul akan berfokus pada cincin *pyrrole* II, yakni terputusnya ikatan rangkap antara C₁₇ dan C₁₈ menjadi ikatan tunggal yang akan menambah panjang ikatan antara kedua atom pada posisi tersebut, dan hal ini membuat dua atom C pada posisi tersebut berubah sifat dari C sp^2 menjadi C sp^3 .

Kemudian struktur molekul porfin teroptimasi yang sebelumnya planar akan berubah menjadi tidak planar karena perubahan sudut dari atom H₃₄ dan H₃₅, semula sudut improper torsinya (improper τ) adalah 180° atau 0° antara atom C₁₇; C₁₈; C₁₉; dan H₃₅, agar C₁₈ dapat bersifat sebagai C *sp*³ maka sudut improper torsinya akan diubah menjadi 120°, dan dilakukan langkah serupa untuk C₁₆; C₁₇; C₁₈; H₃₄.

Untuk menjadi khlorin maka akan ada dua atom H baru dengan nomor H₃₇ yang akan terikat pada C₁₇ dan H₃₈ yang akan terikat ke atom C₁₈, dua atom H baru ini akan membentuk sudut 109,5° dengan atom H_{34/35} yang sudut torsi impropalnya telah disesuaikan di paragraf sebelumnya, dua atom H baru ini datangnya dari arah berlawanan yang berlawanan bidang dari atom H_{34/35} (dari belakang bidang molekul, sehingga H_{34/35} semakin maju dari bidang), dan panjang ikatan awalnya adalah sebesar 3 Å terhadap C_{17/18} dan akan terus memendek sampai 1,08 Å sehingga terbentuk dan dihitung sebagai sebuah ikatan tunggal C–H.

Variasi yang akan dibuat memiliki 10 varian untuk setiap variabel, maka variasi panjang dan sudut ikatan sepanjang transisi porfin hingga khlorin untuk setiap jenis ikatan antar atom adalah:

- a. Panjang ikatan antara atom C₁₇ – C₁₈ yang semula memiliki ikatan rangkap dua kemudian menjadi ikatan tunggal berada pada 1,34 Å ~ 1,53 Å. Setiap variasi akan memiliki jarak 0,021 Å.

Tabel 3.1 Perubahan Panjang Pemutusan Ikatan Rangkap Pada C₁₇—C₁₈

Perubahan Panjang Ikatan C=C→C–C (Å)
1,34
1,361
1,382
1,403
1,424
1,445
1,466

1,487
1,508
1,53

- b. Panjang ikatan antara atom $C_{17} - H_{37}$ dan $C_{18} - H_{38}$ berada pada panjang $3 \text{ \AA} \sim 1,08 \text{ \AA}$ yang setiap variasi memiliki jarak $0,213 \text{ \AA}$.

Tabel 3.2 Perubahan Panjang Pembentukan Ikatan C—H
Perubahan Panjang Ikatan
C—H (Å)

3,00
2,787
2,574
2,361
2,148
1,935
1,722
1,509
1,296
1,08

- c. Sudut ikatan transisi dari porfin menuju khlorin akan bervariasi berdasarkan perubahan sudut τ improper pada C_{17} ($C_{16}; C_{17}; C_{18}; H_{34}$) dan C_{18} ($C_{17}; C_{18}; C_{19}; H_{35}$) yang semula 180° menunjukkan bentuk struktur molekul porfin, kemudian berubah setiap $6,667^\circ$ hingga menjadi 120° yang akhirnya menunjukkan bentuk struktur molekul khlorin, dan atom C_{17} & C_{18} menjadi C tetrahedral.



Tabel 3.3 Perubahan Sudut Torsi Improper Pada C_{17} & C_{18}

Improper τ C_{17}	Improper τ C_{18}
$-171,81^\circ$	$174,8^\circ$
$-166,03^\circ$	$168,71^\circ$
$-160,25^\circ$	$162,63^\circ$
$-154,47^\circ$	$156,55^\circ$
$-148,69^\circ$	$150,47^\circ$
$-142,91^\circ$	$144,39^\circ$
$-137,13^\circ$	$138,31^\circ$
$-131,35^\circ$	$132,23^\circ$
$-125,57^\circ$	$126,15^\circ$
$-119,75^\circ$	120°


Ketiga tabel diatas masing-masing berisi 10 baris dan akan divariasikan secara keseluruhan, jika berpatokan pada tabel 3.1 (Perubahan Panjang Pemutusan Ikatan Rangkap Atom Karbon), maka setiap sel/kotak di tabel 3.1 akan bervariasi dengan seluruh data pada tabel 3.2 dan 3.3. Masing-masing tabel yang berisi 10 baris tersebut dipangkatkan dengan 3 variasi geometri, maka akan terbentuk 1000 molekul senyawa antara pada fototransformasi porfin ke khlorin.

Tabel 3.4 Data Variasi Panjang Ikatan (r) dan Sudut Torsi Improper (τ)

r C=C→C-C (Å)	r C-H (Å)	Improper τ C17	
		C17	C18
1,34	3,00	-171,81°	174,8°
1,361	2,787	-166,03°	168,71°
1,382	2,574	-160,25°	162,63°
1,403	2,361	-154,47°	156,55°
1,424	2,148	-148,69°	150,47°
1,445	1,935	-142,91°	144,39°
1,466	1,722	-137,13°	138,31°
1,487	1,509	-131,35°	132,23°
1,508	1,296	-125,57°	126,15°
1,53	1,08	-119,75°	120°

Setelah variasinya ditentukan, maka selanjutnya adalah membangun struktur molekulnya sesuai variasi-variasinya. Struktur molekul porfin dasar yang telah dioptimasi menggunakan basis set terpilih pada poin 3.5.1 kemudian diubah struktur molekulnya bantuan program GaussView 5.0.8 dengan cara *open file* porfin teroptimasi, pada bar *builder* klik ikon *modify bond* () untuk menyesuaikan panjang ikatan atau klik ikon *modify angle* () untuk menyesuaikan sudut ikatan, kemudian pada jendela *molecule group* klik pada atom C dan H yang akan disesuaikan ikatannya. Penyesuaian struktur molekul dengan variasi yang telah ditentukan akan menghasilkan 64 struktur molekul transisi.


3.5.3. Menghitung PES Fototransformasi Porfin ke Khlorin

Seluruh struktur yang telah dibuat kemudian dikalkulasi dengan Gaussian menggunakan kalkulasi *single point* untuk mendapatkan data E_{SCF} dari masing-masing struktur molekul. Setelah *open file* dalam GaussView untuk struktur molekul yang akan dikalkulasi, pada jendela GaussView klik menu *Calculate* dan pilih opsi *Gaussian Calculation Setup* () atau dengan menekan tombol Ctrl+G. Pada kolom *Job Type* kemudian pilih opsi *Energy*, pada kolom *Method* selanjutnya pilih opsi *Ground State; Hartree-Fock; dan Restricted* pada baris “Method”, pilih basis set sesuai dengan yang telah didapat melalui poin 3.5.1, serta menetapkan *charge* dengan nilai 0 dan spin berupa *singlet*. Untuk kolom *Title* masukkan nama/spesifikasi struktur molekul yang dikalkulasikan. Grafik PES akan dibentuk dari data-data energi yang didapat setelah semua proses iterasi selesai, grafik akan terdiri dari 3 variabel, yakni: Energi, panjang ikatan/ r , dan sudut ikatan/ θ .

3.5.4. Mengekstrak Geometri Molekul yang Berada di Rute Reaksi Fototransformasi Klorin Dari Porfin

Grafik PES umumnya memiliki sisi bukit dan sisi lembah yang merepresentasikan tingkat Energi dari struktur molekul, sisi lembah menandakan bahwa struktur tersebut memiliki nilai E_{SCF} yang rendah dan secara stabilitas struktur molekulnya relatif tinggi. Grafik ini berbentuk tiga dimensi karena memiliki tiga sumbu dan akan memberikan jalur lembah yang merupakan rute reaksi transisi dari Porfin menjadi Klorin, dan berisi kumpulan struktur molekul yang memiliki E_{SCF} terendah dari rute reaksi. Pada daerah lembah PES ini kemudian ditentukan rute reaksi yang akan diidentifikasi titik-titik koordinatnya dan diekstrak struktur molekul dengan memperhatikan koordinat r dan θ yang berada pada titik di titik tersebut.

3.5.5. Menghitung Energi Orbital Molekul Porfin, Transisi, dan Khlorin yang Telah Diekstrak

Setiap struktur molekul yang telah diekstrak kemudian dikalkulasi Energi orbital *Ground state* (GS) dan *Excited state* (ES) nya menggunakan metode CASSCF menggunakan bantuan mesin penghitung Gaussian, dengan langkah *open file* struktur molekul yang akan dikalkulasi pada GaussView, kemudian klik menu *Calculate* lalu opsi *Gaussian Calculation Setup* (). Pada kolom *Job Type* kemudian pilih opsi *Energy*, pada kolom *Method* selanjutnya pilih opsi *Ground State* dan CASSCF pada baris “Method”, pilih basis set yang telah didapatkan dari poin 3.5.1, menetapkan *charge* dengan nilai 0 dan spin berupa *singlet*. Isi pada *Number of Electron* dengan angka 14, dan pada *Number of Orbitals* juga dengan angka 14 sebagai sistem *active space* molekul tersebut. Untuk kolom *Title* masukkan nama/spesifikasi struktur molekul yang dikalkulasikan.

3.5.6. Membuat Plot *Funnel* Reaksi Fotokimia

Plot *funnel* reaksi fotokimia dibuat dari susunan geometri yang telah diekstrak dari grafik PES dan berbentuk seperti kurva, disusun berturut-turut dari porfin, struktur transisinya, hingga khlorin. Data yang akan dimasukkan didapat dari perhitungan 3.5.5, setiap struktur molekul akan memberi dua nilai Energi yakni Energi *ground state* dan *excited state* yang akan dimasukkan sebagai titik-titik sesuai koordinatnya, yang kemudian ketika ditarik garis melalui setiap titik pada koordinat tersebut sesuai jenis energinya akan membentuk *funnel* reaksi fotokimia.

BAB IV

HASIL PENELITIAN

4.1. Pemilihan Basis Set

Basis set merupakan deskripsi orbital-orbital pada sebuah sistem dalam bentuk bahasa matematika yang akan melakukan kombinasi-kombinasi untuk mendekati fungsi gelombang elektron aslinya dalam sebuah perhitungan teoretikal (Foresman & Frisch, 1996). Seleksi basis set perlu dilakukan untuk melihat basis set mana yang paling optimal dalam kalkulasi pemodelan teoritis pada porfin, dilihat dari geometri struktur yang paling mendekati data eksperimen, beberapa basis set yang diuji coba adalah STO-3G; 3-21G; 6-31G; 6-31G(d,p); 6-31++G(d); 6-311+G; 6-311++G(df,pd); dan 6-311++G(2df,2pd). Beberapa basis set tersebut dipilih berdasarkan kecocokan karakteristiknya dengan molekul porfin yang hanya terdiri dari 3 atom dasar yakni karbon (C), Hidrogen (H) dan Nitrogen (N) sehingga variasi basis set diatas sudah cukup untuk mendekati orbital-orbital asli dalam molekul Porfin.

Setiap basis set tersebut diaplikasikan dalam menghitung optimasi geometri porfin keadaan dasar sistem *singlet* yang menggunakan konfigurasi RHF dalam persamaannya. Kemudian data yang muncul setelah perhitungan adalah molekul porfin dan data tekstual yang berisi informasi orbital molekul, konfigurasi orbital molekul, parameter yang digunakan, iterasi selama kalkulasi, energi HF, koordinat internal molekul, data geometri molekul, dan lain-lain. Sebagai perbandingan terhadap data eksperimen, data geometri molekul yang berupa panjang ikatan, sudut

ikatan dan sudut dihedral dari optimasi seluruh basis set diambil dan diperbandingkan. Hasil perbandingan optimasi geometri setiap basis set dengan data eksperimen dapat dilihat pada tabel 4.1 dan 4.2.

Tabel 4.1 Data Perbandingan

No.	Basis Set	Penyimpangan Molekul	RMSD (Å)
1	STO-3G	2.08%	0.1319817
2	3-21G	1.72%	0.1217806
3	6-31G	1.57%	0.1229422
4	6-31G(d,p)	1.73%	0.1234564
5	6-31++G(d)	1.69%	0.1238851
6	6-311+G	1.61%	0.1229704
7	6-311++G(df,pd)	1.75%	0.1231472
8	6-311++G(2df,2pd)	1.78%	0.1230076

Tabel 4.2 Uji Anova

Porfin

Duncan^a

basis set	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
6-31g	42	1.605933	
6-311+g	42	1.685838	1.685838
6-31g++(d)	42	1.723221	1.723221
6-31g(d,p)	42	1.779923	1.779923
3-21g	42	1.806518	1.806518
6-311++g(df,pd)	42	1.847241	1.847241
6-311++g(2df,2pd)	42	1.918244	1.918244
sto-3g	42		2.270066
Sig.		.340	.068

Pada Tabel 4.1 terdapat 2 kolom, yang pertama berisi persentase penyimpangan geometri molekul hasil optimasi basis set dibandingkan dengan data eksperimen oleh Webb & Fleischer (1965), dan kolom kedua berisi penyimpangan struktur hasil optimasi basis set terhadap data eksperimen dengan teknik RMSD. Secara persentase penyimpangan molekul, maka hasil optimasi struktur porfin menggunakan basis set 6-31G memiliki persentase penyimpangan paling kecil

yakni 1,57% yang berarti bahwa basis set ini memberikan hasil optimasi struktur porfin yang paling mendekati data eksperimen. RMSD atau RMS *Fit&Overlay* merupakan salah satu fasilitas yang ada di aplikasi Hyperchem yang bisa digunakan untuk menghitung penyimpangan antara dua molekul yang mirip dengan cara ditumpang-tindihkan, perbedaan antara kedua molekul secara keseluruhan ditampilkan dalam skala angstrom (\AA), semakin kecil angka penyimpangannya berarti struktur molekul tertentu makin mendekati (makin tidak menyimpang) dari struktur molekul pembandingnya. Perhitungan RMSD memperlihatkan bahwa angka yang paling kecil adalah hasil optimasi basis set 3-21G, sedangkan basis set 6-31G adalah yang paling kecil kedua.

Dari tabel 4.1 tersebut terlihat bahwa basis set 6-31G memberikan hasil optimasi yang paling mendekati data eksperimen jika dilihat secara persentase penyimpangan panjang & sudut ikatan, sedangkan pada uji RMSD basis set 3-21G adalah yang paling mendekati data eksperimen dan basis set 6-31G adalah yang paling mendekati kedua. Untuk lebih meyakinkan basis set mana yang paling sesuai untuk porfirin, maka dilakukan uji *oneway* ANOVA menggunakan SPSS untuk melihat basis set mana yang memberikan hasil optimasi paling optimal. Pada tabel 4.2 nilai P yang dihasilkan dari kedua subset adalah 0,34 dan 0,068 yang lebih besar dari nilai toleransi 0,05. Artinya seluruh variasi basis set yang digunakan pada porfin tidak berpengaruh secara signifikan terhadap perubahan geometrinya, hal ini dikarenakan struktur porfin yang merupakan makromolekul *crown* siklik yang secara sistem tidak mengalami distorsi molekul yang lebar, sehingga data statistik menyatakan seperti sama saja menggunakan atau tidak menggunakan basis set. Namun, 8 basis set yang digunakan tersebut tetap memberikan pengaruh berupa

perubahan struktur geometri baik panjang ikatan (r), sudut ikatan (θ) maupun sudut dihedral (τ) pada porfin sehingga tetap dapat dipilih mana yang paling optimal diantara seluruh basis set yang digunakan. Jika dilakukan uji lanjut pada uji Anova di SPSS tersebut terlihat bahwa terbentuk 2 sub-kelas uji (*subset*), hasilnya adalah basis set 6-31G memberikan perbedaan yang signifikan dilihat dari sub-kelas uji lanjutan duncan bersama dengan basis set STO-3G, namun untuk yang paling mendekati data eksperimen adalah basis set 6-31G. Sedangkan basis set lain memberikan pengaruh yang tidak lebih signifikan dari basis set 6-31G dalam mengoptimasi molekul porfirin. Maka basis set 6-31G akan dipilih sebagai basis set untuk porfin maupun khlorin pada seluruh kalkulasi yang akan dilakukan terhadap kedua molekul tersebut dan molekul-molekul untuk iterasi mekanisme reaksi porfin ke khlorin.

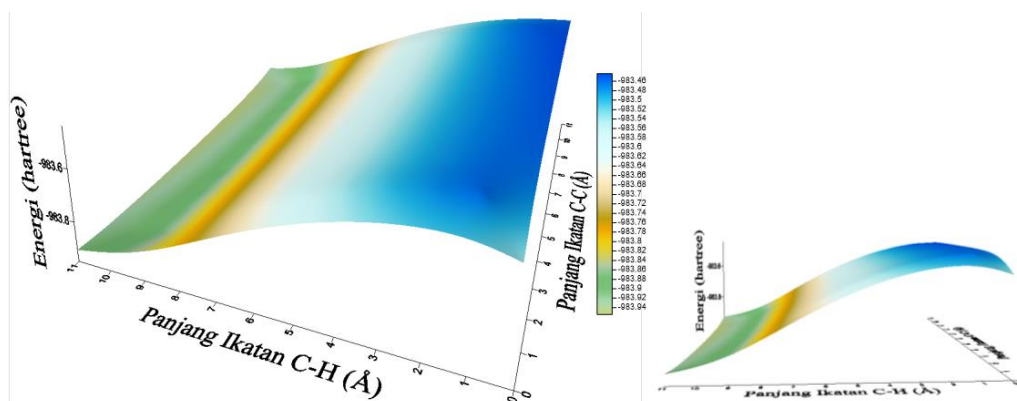
4.2. *Potential Energy Surface (PES) Fototransformasi Porfin ke Khlorin*

PES merupakan topografi energi potensial yang terbentuk dari suatu reaksi, tiap titik pada PES merupakan energi potensial dari suatu kemungkinan geometri molekul dalam mekanisme reaksi. Maka untuk membuat PES pada reaksi Porfin ke Khlorin dapat dilakukan dengan iterasi molekul, yakni memvariasikan banyak geometri molekul yang kemungkinan ada dalam mekanisme reaksi tersebut. Maka, untuk mekanisme fotoreaksi porfin ke khlorin akan digunakan variasi berupa perubahan berkala pemutusan ikatan rangkap C₁₇ dan C₁₈ menjadi ikatan tunggal; perubahan berkala panjang ikatan tunggal C₁₇—H₃₉ dan C₁₈—H₄₀; dan perubahan berkala sudut improper torsi pada C₁₇ & C₁₈ sebagai pusatnya, variasi-variasinya ditampilkan pada tabel 4.3.

Tabel 4.3 Data Iterasi Molekul

r C=C→C-C (Å)		r C-H (Å)	Improper τ C ₁₇	
			C ₁₇	C ₁₈
1,34	d s t .	3,00	-171,81°	174,8°
1,361		2,787	-166,03°	168,71°
1,382		2,574	-160,25°	162,63°
1,403		2,361	-154,47°	156,55°
1,424		2,148	-148,69°	150,47°
1,445		1,935	-142,91°	144,39°
1,466		1,722	-137,13°	138,31°
1,487		1,509	-131,35°	132,23°
1,508		1,296	-125,57°	126,15°
1,53			1,08	-119,75°

Iterasi molekul dibuat dengan cara mengkombinasikan seluruh variasi yang ada, sehingga jika ada 10 perubahan berkala (baris) dari 3 variasi (kolom, C₁₇ & C₁₈ merupakan satu variasi) jika dikombinasikan seluruhnya maka akan terbentuk 1000 molekul iterasi. Setiap struktur yang telah dibuat sebagai iterasi tersebut kemudian dihitung energi potensialnya menggunakan basis set 6-31G, PES reaksi porfin menuju khlorin ditunjukkan pada gambar 4.1.



Gambar 4.1 PES 3 Dimensi Fototransformasi Porfin ke Khlorin

Koordinat (0,0) merupakan posisi porfin awal sebagai reaktan, sumbu X merupakan perubahan berkala panjang ikatan C=C menjadi C—C, sumbu Y perubahan berkala panjang ikatan C—H, dan sumbu Z merupakan Energi potensial molekul. Untuk membuktikan bahwa gambar 4.1 merupakan global minima dari

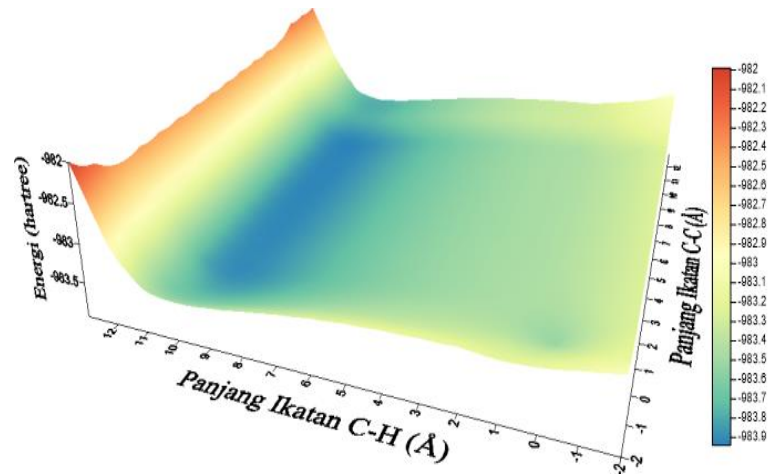
keseluruhan fotoreaksi porfin ke khlorin, maka ekstrapolasi dilakukan dengan menambah molekul iterasi yang memodifikasi struktur porfin dan khlorin, tambahan diberikan pada skala panjang ikatan C-C & C-H meneruskan pola yang sudah ada sebelumnya, lebih detail ditunjukkan pada tabel 4.4. Porfin tetap menjadi titik (0,0) pada kurva, khlorin berada pada titik (10,10) dan secara energi merupakan titik minima pada keseluruhan PES, kemudian ekstrapolasi dilakukan dengan mendistorsi panjang ikatan C-C dan C-H molekul porfin berupa penambahan variasi panjang ikatan dan juga pengurangan panjang ikatan.

Tabel 4.4 Ekstrapolasi PES

r C=C→C-C (Å)	r C-H (Å)
1.0	1.5
1.1	1.722
Porfin	Porfin
1.34	3
1.361	2.787
1.382	2.574
1.403	2.361
1.424	2.148
1.445	1.935
1.466	1.722
1.487	1.509
1.508	1.296
Khlorin	Khlorin
2.2	0.868
2.35	0.654
2.4	0.535

Molekul hasil ekstrapolasi yang telah dibuat juga dihitung energi potensialnya dan kemudian data energinya digabungkan untuk membentuk kurva PES terekstrapolasi yang ditampilkan pada gambar 4.2 yang menunjukkan skala warna pada koordinat (0,0) sampai (10,10) berada pada daerah lembah atau jurang yang posisinya berada lebih dibawah dari keseluruhan topografi, terlihat pada daerah minima yang cekung tersebut dominan dengan warna biru seperti terisi air

di tengah, artinya bahwa kurva PES pada gambar 4.1 merupakan titik global minima pada PES fotoreaksi porfin ke khlorin.



Gambar 4.2 PES Fototransformasi Porfin ke Khlorin Terekstrapolasi

Tabel 4.5 Energi Molekul Ekstrapolasi

Koordinat	r C—C (Å)	r C—H (Å)	Energi (hartree)
-2,-2	1	1.5	-983.0145044
-2,-1	1	1.722	-983.0898037
-1,-2	1.1	1.5	-983.1666134
-1,-1	1.1	1.722	-983.2465085
0,0	Porfin		-983.4585083
10,10	Khlorin		-983.9293967
11,11	2.2	0.868	-983.8319787
11,12	2.2	0.654	-983.2778729
11,13	2.2	0.535	-982.4363851
12,11	2.35	0.868	-983.8311957
12,12	2.35	0.654	-983.2768842
12,13	2.35	0.535	-982.4350879
13,11	2.4	0.868	-983.8299795
13,12	2.4	0.654	-983.2754721
13,13	2.4	0.535	-982.4333787

Ekstrapolasi merupakan penambahan pola pada kurva untuk mengobservasi apakah pola pada kurva sudah sesuai dengan yang diprediksi, ekstrapolasi pada PES fototransformasi porfin ke khlorin dilakukan untuk melihat apakah PES ini benar-benar berada pada posisi minima atau keadaan paling stabil secara nilai energi pada dinamika PES fototransformasi ini. Dengan mendistorsi panjang ikatan pada atom-

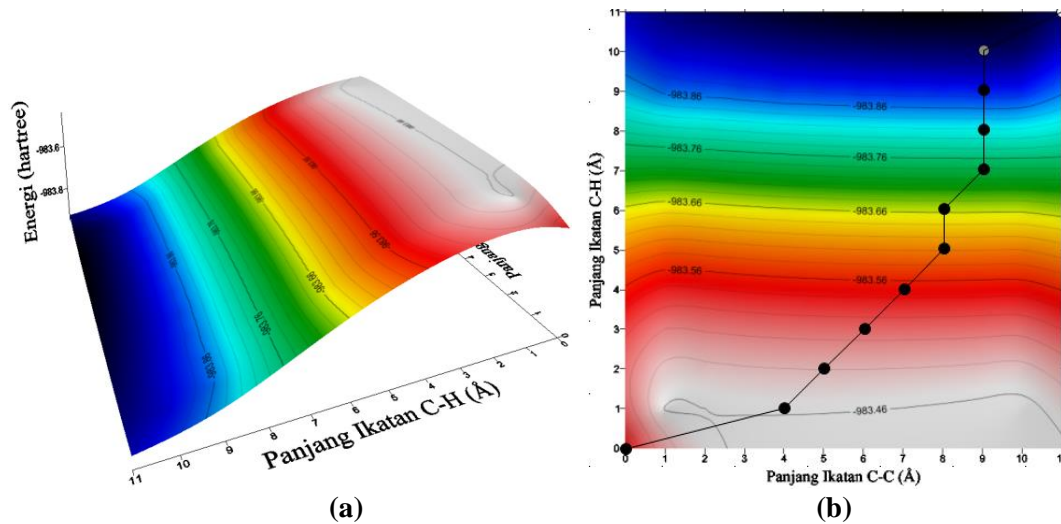
atom terkait dan kemudian menghitung energi potensialnya, terlihat pada tabel 4.5 bahwa porfin dan khlorin memiliki energi potensial yang paling minimal dibanding molekul ekstrapolasi di sekitarnya.

Porfin memiliki energi potensial -983.4585083 hartree dan merupakan yang terkecil dibandingkan energi potensial molekul terdistorsi yang panjang ikatannya dipendekkan. Sedangkan untuk khlorin memunculkan nilai energi potensial -983.9293967 hartree dan menjadi titik minima dibanding molekul terdistorsi di sekitarnya yang panjang ikatannya diregangkan (*stretch*). Pertimbangan dalam menentukan variasi panjang ikatan yang dipendekkan maupun diregangkan ini hanya bersifat spekulatif karena fungsinya hanya untuk ekstrapolasi dan melihat apakah PES yang ditampilkan pada gambar 4.1 berada pada titik minima atau tidak, dan demi kepentingan pengamatan yang baik maka dipilih variasi panjang ikatan yang memunculkan nilai energi potensial yang dapat menimbulkan kontras pada PES, sehingga distorsi molekul yang diterapkan ini benar-benar menunjukkan bahwa PES berada pada titik minima.

Berdasarkan data-data eksperimental, variasi panjang ikatan tunggal C—C yang dapat diregangkan maksimum mencapai panjang 1.748 Å, karena nilai energi disosiasi ikatannya yang hampir mendekati nol yakni 0.002371. Sedangkan pemendekan panjang ikatan C=C terpendek adalah diatas nilai 1.2 Å, karena ketika mencapai 1.2 Å dan semakin pendek ikatan antara C—C adalah untuk ikatan rangkap tiga (Zavitsas, 2003). Sementara untuk interaksi ikatan hidrokarbon ikatan terpendek yang tercatat ada pada panjang 1.05 Å dan terpanjang di sekitar 1.8 Å (Maksic dan Randic, 1969).

4.3. Mencari Rute Reaksi Fototransformasi Porfin ke Khlorin

Fototransformasi dari porfin sebagai fotoreaktan menuju fotoproduk berupa khlorin sama seperti reaksi lainnya melalui suatu mekanisme reaksi, selama fotoreaksi berlangsung molekul porfin akan terdistorsi menjadi zat antara atau keadaan transisi (*transition state*) hingga nanti terbentuk khlorin. Pada fototransformasi dalam riset ini dimana telah dibuat iterasi molekul yang memperkirakan kemungkinan distorsi molekul yang dapat dialami oleh porfin untuk menjadi khlorin, iterasi molekul yang terdiri dari banyak molekul dengan koordinat reaksinya masing-masing ini serupa dengan keadaan transisi dalam suatu reaksi, karena energi dan geometri molekulnya berbeda dari fotoreaktan dan fotoproduknya. Maka seperti yang bisa dilihat pada gambar 4.3, dengan memperhatikan koordinat reaksi (gambar 4.3b) yang berupa perubahan berkala panjang ikatan C—C (sumbu X) dan C—H (sumbu Y), fototransformasi akan bermula dari porfin pada koordinat (0,0) dan akan terus menurun lembah (gambar 4.3a) sampai pada titik (11,11) dimana fotoproduk khlorin berada. Koordinat yang akan dilalui selama fototransformasi idealnya adalah koordinat-koordinat yang memiliki nilai energi potensial terendah di setiap levelnya, jika dilihat dari skala warna (sebagai energi) dan gradiennya maka reaksi akan berjalan sepanjang sumbu Y sebagai acuan levelnya menurun lembah, dan energi terendah dari setiap level tersebut (sepanjang sumbu X) akan memberikan koordinat reaksi, setiap koordinat reaksi berisi molekul yang memiliki sifatnya sendiri dan berperan sebagai zat antara atau keadaan transisi. Koordinat reaksi berdasarkan tingkat energi potensialnya bisa dilihat pada tabel 4.6.



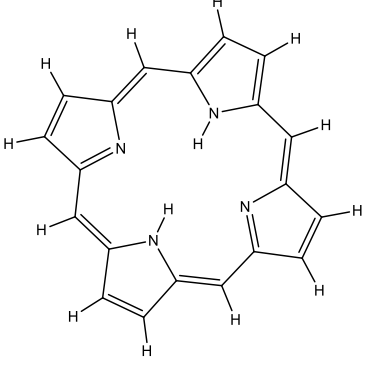
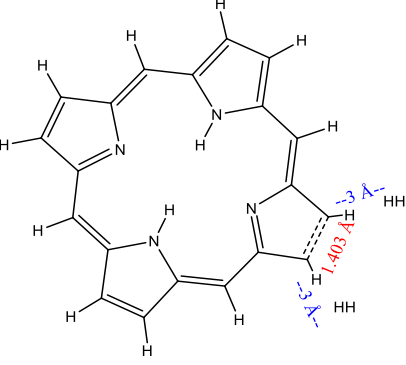
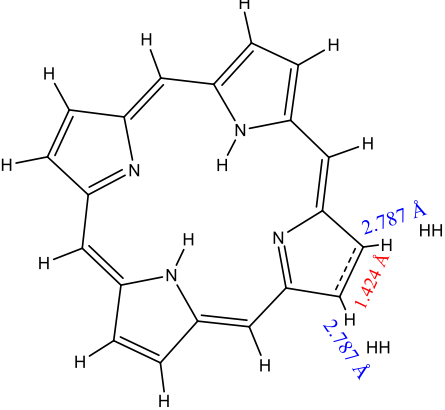
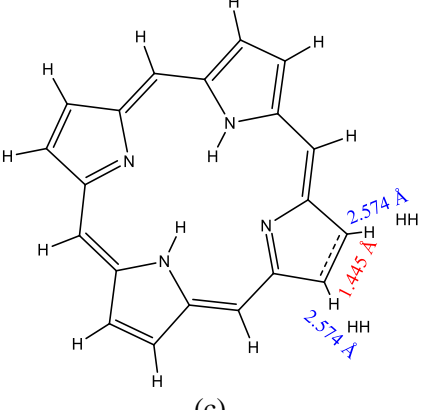
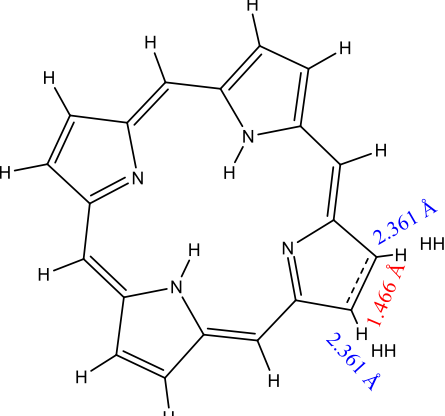
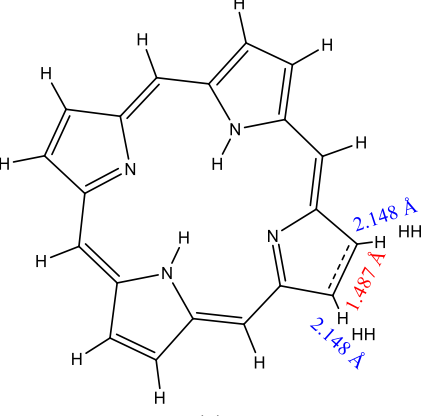
Gambar 4.3 Rute Reaksi Pada PES Fototransformasi Porfin ke Khlorin

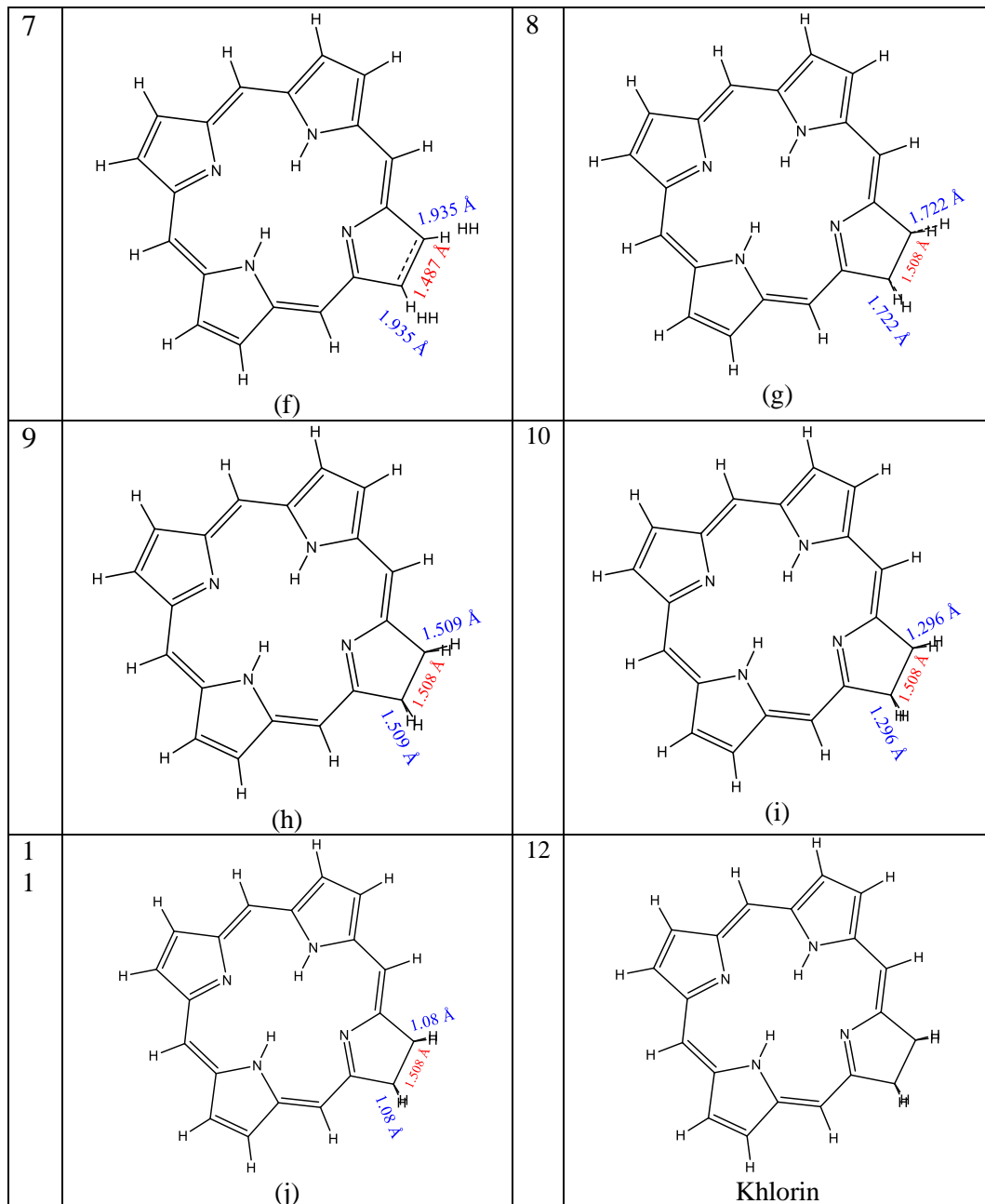
Tabel 4.6 Energi Potensial Pada Rute Reaksi PES

$\frac{sb X}{sb Y}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	-983.540	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-983.459	-983.460	-983.461	-983.462	-983.462	-983.461	-983.460	-983.458	-983.456	-983.453	-
2	-	-983.474	-983.476	-983.478	-983.480	-983.480	-983.480	-983.479	-983.478	-983.476	-983.474	-
3	-	-983.499	-983.502	-983.505	-983.507	-983.508	-983.509	-983.509	-983.508	-983.507	-983.505	-
4	-	-983.536	-983.539	-983.542	-983.545	-983.547	-983.548	-983.549	-983.549	-983.548	-983.547	-
5	-	-983.584	-983.587	-983.592	-983.595	-983.597	-983.599	-983.600	-983.600	-983.600	-983.599	-
6	-	-983.643	-983.647	-983.652	-983.656	-983.659	-983.661	-983.662	-983.663	-983.663	-983.662	-
7	-	-983.714	-983.718	-983.723	-983.727	-983.730	-983.733	-983.734	-983.735	-983.735	-983.735	-
8	-	-983.791	-983.795	-983.801	-983.805	-983.808	-983.811	-983.813	-983.814	-983.814	-983.814	-
9	-	-983.864	-983.869	-983.875	-983.881	-983.883	-983.886	-983.888	-983.889	-983.890	-983.890	-
10	-	-983.902	-983.907	-983.913	-983.918	-983.922	-983.925	-983.927	-983.928	-983.929	-983.929	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-983.929

Berdasarkan koordinat-koordinat yang sudah ditandai baik pada gambar 4.3 maupun tabel 4.5, tiap titik tersebut akan menjadi rute reaksi fototransformasi diawali dari fotoreaktan porfin, kemudian 10 molekul keadaan transisi, dan berakhir di fotoproduk khlorin. Setiap titik koordinat pada PES merupakan representasi dari suatu molekul yang memiliki energi potensial dan geometrinya tersendiri, dan seluruh molekul pada rute reaksi fototransformasi porfin ke khlorin tergambar pada tabel 4.7.

Tabel 4.7 Daftar Molekul Pada Rute Reaksi Porfin ke Klorin

No	Molekul Porfin	No	Molekul Porfin
1	 <p style="text-align: center;">Porfin</p>	2	 <p style="text-align: center;">(a)</p>
3	 <p style="text-align: center;">(b)</p>	4	 <p style="text-align: center;">(c)</p>
5	 <p style="text-align: center;">(d)</p>	6	 <p style="text-align: center;">(e)</p>



4.4. Energi Orbital Molekul Pada Rute Reaksi

Molekul-molekul pada tabel 4.6 yang dimulai dari Porfin dan dilanjutkan dengan kode alfabet (a)-(j) untuk molekul keadaan transisinya hingga khlorin merupakan rute reaksi fototransformasi yang paling ideal dilihat dari energi potensialnya, sebelumnya untuk mendapatkan PES seperti pada gambar 4.1 seluruh

#p casscf(4,4)/6-31g scf(maxcycles=500) test

molekul iterasi dihitung energi potensialnya dengan menggunakan metode kalkulasi energi yang cukup sederhana yakni *single* HF. Kemudian setelah didapatkan rute reaksinya, untuk dapat mengetahui fenomena yang lebih jauh dalam reaksi fotokimia seperti *funnel* reaksi diperlukan metode kalkulasi yang bisa menjangkau hingga ke tingkat orbital-orbitalnya, yaitu metode CASSCF (*Complete Active Space—Self-Consistent Field*). Semua molekul pada rute reaksi fototransformasi kemudian dihitung energi keadaan dasar (*ground state*/GS) dan keadaan tereksitasinya (*excited state*/ES) dengan menggunakan metode CASSCF dan basis set 6-31g sesuai dengan yang sudah dijelaskan pada poin 4.1. *Route section* atau barisan perintah yang digunakan pada mesin hitung aplikasi Gaussian sama untuk semua molekul pada rute reaksi, dan tertulis sebagai berikut.

Jika diuraikan maka barisan perintah diatas maka tanda **#p** akan membuat memberikan catatan tambahan berupa nilai eigen energi hasil perhitungan, **casscf(4,4)** merupakan metode perhitungan yang digunakan yakni *complete active space – self-consistent field* dengan jumlah elektron & jumlah orbital yang dilibatkan adalah **4**, **6-31g** merupakan basis set yang digunakan, **scf(maxcycles=500)** adalah perintah agar perhitungan casscf bisa mengekspansi iterasi perhitungan yang normalnya terbatas pada 64 kali iterasi bisa sampai 500 kali, sedangkan **test** hanya akan membuat gaussian tidak mengarsipkan perhitungan tersebut.

Kalkulasi akan memberikan file keluaran berformat *.out dari Gaussian untuk setiap molekul dari Porfin sampai Khlorin baik GS maupun ES nya, energi dari setiap molekul tersebut merupakan energi orbital molekul dan dirangkum pada tabel dibawah ini.

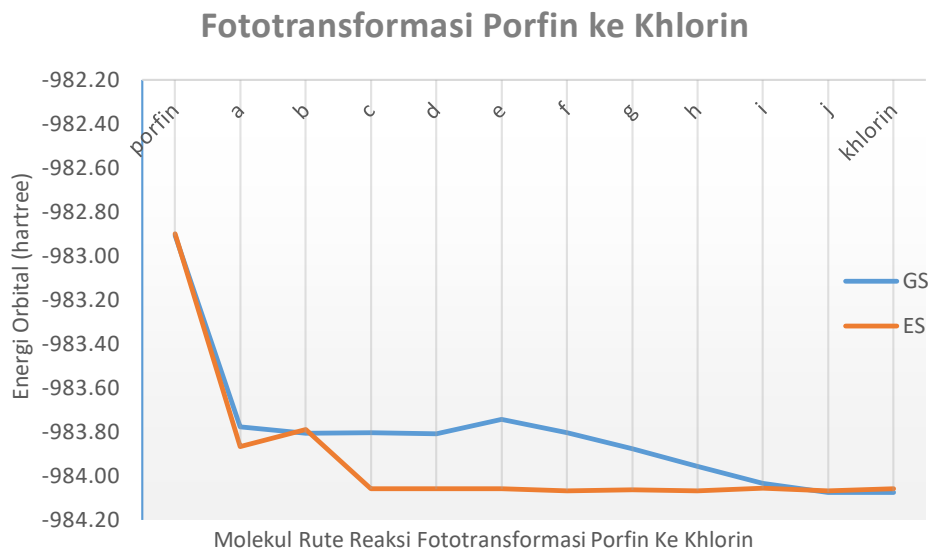
Tabel 4.8 Energi Orbital Molekul Pada Rute Reaksi

Molekul	Ground State (hartree)	Excited State (hartree)
Porfin	-982.9074514043	-982.9011418507
a	-983.7781979113	-983.8670769338
b	-983.8069635349	-983.7902009188
c	-983.8035210758	-984.0593148039
d	-983.8079200014	-984.0593045147
e	-983.7446386645	-984.0593088194
f	-983.8029071261	-984.0681507194
g	-983.8770422569	-984.0636295140
h	-983.9575319215	-984.0681530237
i	-984.0343476858	-984.0566849663
j	-984.0751782713	-984.0681459273
Khlorin	-984.0756717183	-984.0593136418

4.5. Plot *Funnel* Reaksi Fotokimia

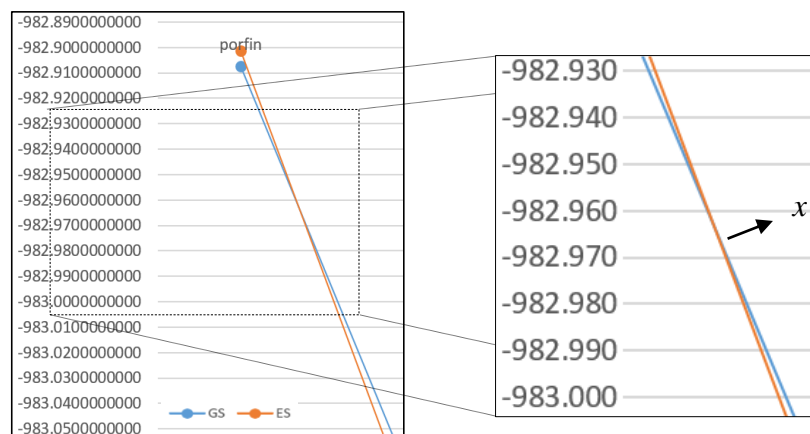
Photochemical reaction funnel merupakan salah satu fenomena yang bisa terjadi pada peristiwa fototransformasi, *funnel* atau corong ini merupakan istilah yang merujuk pada kurva yang PES antara 2 keadaan yang membentuk penyempitan diantara produk dan reaktannya seperti corong. Berdasarkan aturan persimpangan terdapat 2 jenis corong reaksi fotokimia yakni *avoided crossing minima* dan *conical intersection* (Brogaard, 2012).

Tabel 4.8 yang berisi energi orbital dari setiap molekul pada rute reaksi fototransformasi Porfin menuju Khlorin kemudian diplot membentuk kurva yang dapat menunjukkan bagaimana bentuk corong reaksi fotokimianya dan akan cenderung mengarah ke jenis apa grafik fotoreaksi tersebut, grafiknya ditampilkan pada gambar 4.4 dengan sumbu Y berupa Energi orbital dan sumbu X berupa rute reaksi molekul sepanjang peristiwa fototransformasi porfin ke khlorin.



Gambar 4.4 *Funnel* Fototransformasi Porfin ke Khlorin

Jika diperbesar dan didetailkan akan terdapat 4 persimpangan (*crossing*) yang terjadi antara PES GS dengan PES ES, persimpangan yang pertama terjadi pada titik sekitar $E = -982,9650$ hartree dan di titik yang sangat dekat dengan fotoreaktan porfin, kedua dan ketiga dekat dengan geometri molekul (b), dan yang keempat di titik antara molekul (i) dan (j).

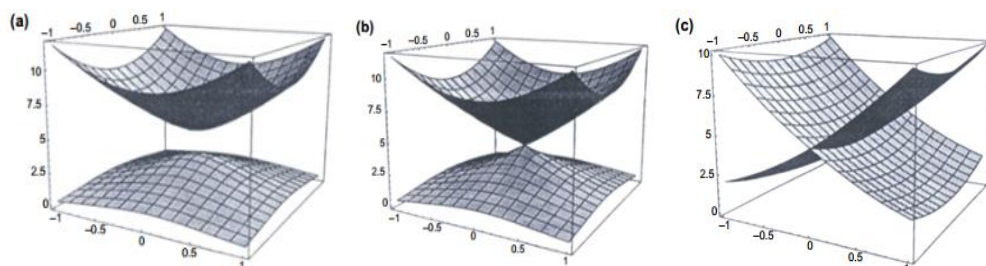


Gambar 4.5 Perbesaran Titik Persimpangan Pertama

Persimpangan pertama yang ditampilkan pada gambar 4.5 menjadi yang paling krusial karena *conical intersection* terjadi pada titik ini, fototransformasi yang bermula dari porfin akan diawali dengan terjadinya eksitasi elektron pada porfin sehingga akan terbentuk keadaan tereksitasi (*excited state*) dari porfin, elektron

yang terksitasi dari titik *ground state* ke *excited state* saat ini terjebak pada konfigurasi *excited state* di PES ES ini, seiring berjalannya reaksi sejalan sumbu X (gambar 4.4) elektron akan menyusuri PES ES tersebut sampai bertemu titik yang memungkinkannya untuk meluruh secara non-radiatif (*non-radiative decay*) atau peluruhan tanpa ada energi yang diemisikan, dari PES ES kembali ke PES GS, selanjutnya karena elektron sudah berada pada PES keadaan dasarnya (PES GS) ia akan terus menyusuri PES tersebut sampai berakhir menjadi produk Klorin.

Conical intersection dalam pengertian yang umum dan mendasar hanya menekankan pada adanya titik temu antara PES GS dengan PES ES, kedua PES tersebut tidak bersimpangan melainkan hanya bertemu pada satu titik yang *degenerate* dan kemudian saling menjauhi lagi. Namun, terdapat pemahaman tentang *conical intersection* yang lebih komprehensif untuk menjelaskan jenis *conical intersection* pada gambar 4.4 maupun 4.5, dijelaskan oleh Gupta (2016), bahwa pada beberapa kasus, PES GS dan PES ES bisa saling berdekatan, bersentuhan, atau bahkan bersimpangan (gambar 4.9 (a-c)).

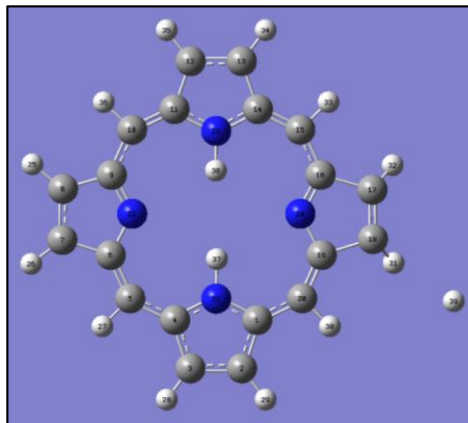


Gambar 4.6 Interaksi antara 2 PES yang menunjukkan (a) *avoided crossing*/berdekatan (b) *conical intersection*/bersentuhan (c) *crossing seam*/bersimpangan

Interaksi 2 PES yang berdekatan mengarah pada *avoided crossing* dimana PES yang adiabatik mengikuti aturan non-crossing dari pendekatan Born-Oppenheimer karena ada titik dimana kedua keadaan (*states*) memiliki simetri yang sama. Sedangkan bila bersimpangan maka artinya kedua keadaan memiliki simetri spasial

ataupun spin yang berbeda, PES yang bersimpangan itu disebut diabatik/nonadiabatik, PES 2 dimensi dengan simetri spin atau spasial yang berbeda dapat bersimpangan pada garis 1 dimensi atau lapisan (*crossing seam*). Disebut lapisan (*seam*) karena titik pertemuan pada *conical intersection* bukanlah titik yang terisolasi melainkan terhubung melalui garis khayal berdimensi $3N - 8$ (1 dimensi).

Titik persimpangan x pada gambar 4.5 merupakan titik yang berada diantara molekul reaktan Porfin dan molekul geometri (a), meskipun sangat dekat dengan molekul Porfin tetapi nilai energinya berbeda maka kemungkinan besar geometri molekulnya akan berbeda pula. Jika diinterpolasi antara molekul Porfin dengan molekul (a), maka molekul dengan $E = -982,965$ hartree tersebut akan memiliki geometri seperti pada gambar 4.7 dan merupakan molekul transisi di titik *conical intersection*, dimana sudut dihedral (*improper torsion*) pada atom $C_{17} - H_{31}$ dan $C_{18} - H_{32}$ mulai bergeser dari 180° ke $131,5^\circ$ dan terdapat 1 atom H nomor 39 yang mulai masuk dengan jarak 4\AA dengan atom C_{18} .



Gambar 4.7 Molekul Transisi Pada Titik *Conical Intersection*

Sebuah jurnal yang mengulas perkembangan teknologi panel surya oleh Hagfeldt, dkk (2010) terutama pada jenis panel surya tersensitasi *dye* (DSSC), menyebutkan bahwa panel surya yang disensitasi dengan senyawa porfirin sebagai

dye memiliki potensi untuk mengonversi energi surya menjadi energi listrik lebih baik dibandingkan penggunaan *dye* yang lain. DSSC sendiri awalnya menggunakan kompleks ruthenium sebagai pensensitasi, namun penyerapannya terbatas pada rentang inframerah dekat. Porfirin memiliki intensitas spektrum yang bagus pada daerah IR dekat, serta memiliki kestabilan kimiawi, termal dan fotostabilitas yang membuatnya berpotensi menjadi *dye* yang bagus. Pada dasarnya skema transfer muatan yang ada pada DSSC bertumpu pada injeksi elektron dari membran semikonduktor TiO₂, kemudian pengumpulan elektron lebih disensitifkan dengan menambahkan *dye*, *dye* yang tereksitasi karena interaksi fotokimia bisa mentransfer lebih banyak elektron ke semikonduktor TiO₂. *Dye* yang tereksitasi dari aktivitas fotokimia ini nantinya akan mengalami peluruhan (*decay*) untuk kembali ke keadaan dasarnya, intensitasnya yang tinggi dengan sinar matahari membuat porfirin akan sering masuk dalam keadaan tereksitasinya, dan berimplikasi pada peristiwa *decay* yang juga akan sering terjadi, maka proses *decay* yang tidak mengemisikan energi menjadi hal yang penting. Terjadinya *radiationless decay* meningkatkan efisiensi konversi energi surya menjadi energi listrik, dan dengan tidak adanya radiasi yang terpancar membuat masa hidup sel surya lebih lama, serta faktor keamanan untuk menggunakan tenaga surya sebagai sumber energi menjadi lebih tinggi dengan tidak adanya resiko gangguan kesehatan dari panel surya DSSC.

4.6. Isyarat Al Qur'an Tentang Fenomena Fototransformasi Porfin ke Khlorin

4.6.1. Klorofil dan Fotosintesis

Riset ini pada awalnya didasari pada sebuah keinginan untuk mencari sumber energi terbarukan, dan potensi terbesar yang dimiliki negara ekuatorial seperti Indonesia adalah melimpahnya sinar matahari sepanjang tahun. Maka kemudian pembahasannya difokuskan pada perkembangan panel surya yang diketahui merupakan alat yang mampu memanen energi cahaya matahari dan dikonversikan menjadi energi listrik. Teknologi panel surya diketahui cukup mahal karena instrumen penyusunnya kebanyakan adalah bahan-bahan sintetik yang tidak tahan lama umur pakainya, kemudian salah satu pengembangan teknologi panel surya diperkenalkan oleh O'Regan dan Gratzel (1991) dengan memanfaatkan sebuah zat warna untuk membuat penangkapan cahaya matahari lebih optimal serta lebih efisien guna dikonversi menjadi energi listrik nantinya.

Teknologi panel surya sendiri secara prinsip telah meniru salah satu bagian tumbuhan yakni daun, yang digunakan untuk mendapatkan energi matahari untuk proses fotosintesis, namun sampai mendekati era tahun 90-an baru muncul konsep panel surya yang benar-benar meniru daun untuk mendapatkan energi cahaya matahari, yaitu menggunakan zat warna, dikenal sebagai *Dye-sensitized Solar Cell* (DSSC). Kemudian pembahasan tentang riset kembali dikerucutkan pada perkembangan DSSC ini. Seperti yang telah diketahui bahwa proses fotosintesis sangat erat kaitannya dengan keberadaan zat klorofil yang memiliki warna khas hijau, bahkan pada jenis tumbuhan tak berdaun lain seperti alga yang juga melakukan fotosintesis tubuhnya memiliki zat warna spesifik yang membantunya untuk menangkap cahaya matahari lebih optimal.

Allah SWT. berfirman dalam QS. Al-An'Am ayat 99:

وَهُوَ الَّذِي أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَأَخْرَجْنَا بِهِ نَبَاتَ كُلِّ شَيْءٍ فَأَخْرَجْنَا
 مِنْهُ خَضِرًا نُخْرِجُ مِنْهُ حَبًّا مُتَرَاكِبًا وَمِنَ النَّخْلِ مِنَ طَلْعِهَا قِنْوَانٌ دَانِيَةٌ
 وَجَنَّاتٍ مِنْ أَعْنَابٍ وَالزَّيْتُونَ وَالرُّمَّانَ مُشْتَبِهًا وَغَيْرَ مُتَشَابِهٍ ۗ انظُرُوا إِلَىٰ
 ثَمَرِهِ إِذَا أَثْمَرَ وَيَنْعِهِ ۗ إِنَّ فِي ذَٰلِكُمْ لَآيَاتٍ لِّقَوْمٍ يُؤْمِنُونَ

Artinya: “Dan Dialah yang menurunkan air hujan dari langit, lalu Kami tumbuhkan dengan air itu segala macam tumbuh-tumbuhan maka Kami keluarkan dari tumbuh-tumbuhan itu tanaman yang menghijau. Kami keluarkan dari tanaman yang menghijau itu butir yang banyak; dan dari mayang korma mengurai tangkai-tangkai yang menjulai, dan kebun-kebun anggur, dan (Kami keluarkan pula) zaitun dan delima yang serupa dan yang tidak serupa. Perhatikanlah buahnya di waktu pohonnya berbuah dan (perhatikan pulalah) kematangannya. Sesungguhnya pada yang demikian itu ada tanda-tanda (kekuasaan Allah) bagi orang-orang yang beriman.”

Menurut tafsir Jalalain dijelaskan bahwa (Dan Dialah yang menurunkan air hujan dari langit, lalu Kami tumbuhkan) dalam ayat ini terkandung *iltifat* dari orang yang ketiga menjadi pembicara (dengan air itu) yakni dengan air hujan itu (segala macam tumbuh-tumbuhan) yang dapat tumbuh (maka Kami keluarkan darinya) dari tumbuh-tumbuhan itu sesuatu (tanaman yang hijau) yang menghijau (Kami keluarkan darinya) dari tanaman yang menghijau itu (butir yang banyak) yang satu sama lainnya bersusun seperti bulir-bulir gandum dan sejenisnya (dan dari pohon kurma) menjadi khabar dan dijadikan sebagai *mubdal minhu* (yaitu dari mayangnya) yaitu dari pucuk pohonnya; dan *mubtadanya* ialah (keluar tangkai-tangkainya) tunas-tunas buahnya (yang mengurai) saling berdekatan antara yang satu dengan yang lainnya (dan) Kami tumbuhkan berkat air hujan itu (kebun-kebun) tanaman-tanaman (anggur, zaitun dan delima yang serupa) dedaunannya. Sedangkan menurut tafsir Al-Misbah diungkapkan bahwa Ayat tentang tumbuh-tumbuhan ini menerangkan proses penciptaan buah yang tumbuh dan berkembang

melalui beberapa fase, hingga sampai pada fase kematangan. Pada saat mencapai fase kematangan itu, suatu jenis buah mengandung komposisi zat gula, minyak, protein, berbagai zat karbohidrat dan zat tepung. Semua itu terbentuk atas bantuan cahaya matahari yang masuk melalui klorofil yang pada umumnya terdapat pada bagian pohon yang berwarna hijau, terutama pada daun. Daun itu ibarat pabrik yang mengolah komposisi zat-zat tadi untuk didistribusikan ke bagian-bagian pohon yang lain, termasuk biji dan buah. Lebih dari itu, ayat ini menerangkan bahwa air hujan adalah sumber air bersih satu-satunya bagi tanah. Sedangkan matahari adalah sumber semua kehidupan. Tetapi, hanya tumbuh-tumbuhan yang dapat menyimpan daya matahari itu dengan perantaraan klorofil, untuk kemudian menyerahkannya kepada manusia dan hewan dalam bentuk bahan makanan organik yang dibentuknya (Shihab, 2005).

Fotosintesis merupakan proses mengubah karbondioksida (CO_2) menjadi suatu senyawa organik dengan menggunakan energi matahari. Fotosintesis terjadi pada organisme autotrof atau semi-autotrof (Wang, dkk., 2011). Klorofil menjadi kunci dari proses fotosintesis karena ciri khas warnanya, cahaya matahari yang diradiasikan ke bumi memiliki energi yang sangat besar dan spektrum warna yang sangat luas terbagi ke 7 spektrum warna primer yang dikenal dengan akronim *mejikuhibiniu* (merah, jingga, kuning, hijau, biru, nila dan ungu). Pada tumbuhan hijau, sinar matahari mayoritas ditangkap oleh klorofil. Ketika cahaya matahari yang punya spektrum sinar tampak yang lebar dan umumnya putih mengenai lapisan klorofil, cahaya yang berwarna hijau dengan panjang gelombang antara 480 dan 550 nm tidak diserap, melainkan dipantulkan. Inilah yang menyebabkan mengapa klorofil membuat tanaman dan seluruh daun tampak hijau (Heldt &

Piechulla, 2010). Karena klorofil menyerap energi radiasi sinar matahari pada panjang gelombang tertentu tersebut menyebabkan penyerapan energi sesuai untuk kebutuhan proses fotosintesisnya, penyerapan pada panjang gelombang yang spesifik ini juga memberikan hikmah untuk mengoptimalkan penyerapan energi karena terfokus pada rentang panjang gelombang tertentu sehingga tidak menyebabkan kelebihan energi.

4.6.2. Kajian Kuantum Dalam Al-Qur'an

Kuasa Allah SWT. tentang keterukuran akan segala sesuatu dijelaskan lebih komprehensif oleh Prof. Agus Purwanto (2012), dalam perkembangan ilmu pengetahuan, terutama di negara-negara barat dengan pengetahuan yang terbatas pada konsep mekanik Newton, partikel tak berhingga dengan ukuran terkecil ini dianggap tidak dapat dihancurkan dan tidak dapat diciptakan, dikenal sebagai **Hukum Kekekalan Energi**. Hal ini dikritisi secara ketat oleh Al-Baqillani, dalam paham atomisme Asy'ariyah alam didefinisikan sebagai segala sesuatu, selain Tuhan, terdiri dari dua unsur yang berbeda, yakni atom dan aksiden. Al-Baqillani menetapkan penyangga metafisika teologi Asy'ariyah dan membagi karakteristik atomisme menjadi tiga. **Pertama**, atom-atom tidak mempunyai ukuran atau besar dan bersifat homogen. Artinya, atom merupakan *dimensionless entities*, yakni tanpa panjang, tinggi dan lebar, tetapi terpadu membentuk benda yang mempunyai dimensi. Atom-atom ini berbeda dari atom-atom Leucippus dan Democritus yang memiliki besar. **Kedua**, jumlah atom merupakan berhingga dan tertentu (*finite*). Disini Asy'ariyah menolak ketidakterbatasan (*infiniteness*) dari semua mazhab atomis Yunani dengan basis argumentasi skriptural yang jelas:

لِيَعْلَمَ أَنْ قَدْ أَبْلَغُوا رَسُولَاتِ رَبِّهِمْ وَأَحَاطَ بِمَا لَدَيْهِمْ وَأَخْصَىٰ كُلَّ
شَيْءٍ عَدَدًا

Supaya Dia mengetahui, bahwa sesungguhnya rasul-rasul itu telah menyampaikan risalah-risalah Tuhannya, sedang (sebenarnya) ilmu-Nya meliputi apa yang ada pada mereka, dan Dia menghitung segala sesuatu satu persatu. (QS. Al-Jinn ayat 28).

Segala sesuatu terhitung dan segala sesuatu yang terhitung adalah tertentu, berhingga. **Ketiga**, atom-atom dapat musnah atau lenyap, atom tidak dapat bertahan untuk dua saat. Al-Baqillani mendefinisikan aksiden (*aradh*) sebagai sesuatu yang tidak bertahan lama dengan skriptural QS. Al-Anfal (8): 67.

مَا كَانَ لِنَبِيٍّ أَنْ يَكُونَ لَهُ أَسْرَىٰ حَتَّىٰ يُفْخِنَ فِي الْأَرْضِ ۚ تُرِيدُونَ عَرَضَ
الدُّنْيَا وَاللَّهُ يُرِيدُ الْآخِرَةَ ۗ وَاللَّهُ عَزِيزٌ حَكِيمٌ

Tidak patut, bagi seorang Nabi mempunyai tawanan sebelum ia dapat melumpuhkan musuhnya di muka bumi. Kamu menghendaki harta benda duniawiyah sedangkan Allah menghendaki (pahala) akhirat (untukmu). Dan Allah Maha Perkasa lagi Maha Bijaksana.

Akhirat kekal, bertahan lama, sedangkan *aradh* sebentar dan pasti musnah seperti ditegaskan dalam ayat berikut.

تُدَمِّرُ كُلَّ شَيْءٍ بِأَمْرِ رَبِّهَا فَأَصْبَحُوا لَا يُرَىٰ إِلَّا مَسَاكِينُهُمْ ۗ كَذَلِكَ نَجْزِي
الْقَوْمَ الْمُجْرِمِينَ

Yang menghancurkan segala sesuatu dengan perintah Tuhannya, maka jadilah mereka tidak ada yang kelihatan lagi kecuali (bekas-bekas) tempat tinggal mereka. Demikianlah Kami memberi balasan kepada kaum yang berdosa. (QS. Al-Ahqaf ayat 25).

Pada setiap momen, atom mewujud dan melewati ekstensi. Durasi setiap atom adalah sekejap. Atom-atom tercipta, musnah, tercipta lagi, musnah lagi, dan seterusnya. Eksistensinya yang sesaat ini dimungkinkan karena keterlibatan Tuhan

secara terus-menerus, mencipta, memusnahkan, mencipta, dan memusnahkan sampai Tuhan berkehendak untuk berhenti. Dengan sifat **Ketiga** ini (atom musnah), Al-Baqillani seolah hendak menegaskan kekuasaan Tuhan atas objek kecil dan terkecil. Tidak ada hal yang luput dari pengetahuan dan kekuasaan-Nya. Semua dalam genggaman-Nya dan setiap saat dapat dihancurkan dan diciptakan kembali sesuai kehendak-Nya

Bahasan yang sangat mengesankan dari Prof. Agus diatas menyiratkan tentang bidang mekanika Kuantum merupakan salah satu perkembangan Sains yang semakin mendekati kebenaran Al-Qur'an yang mutlak. Sains kedepan akan semakin mengarah pada pemahaman yang lebih mendalam tentang *quantum realm* atau akan semakin banyak menggunakan pendekatan-pendekatan kuantum untuk memahami berbagai macam fenomena bahkan anomali. Pada bidang ilmu kimia pun juga demikian, kimia kuantum akan memberikan bantuan yang sangat berarti pada perkembangan Sains kedepannya, atau bahkan perlahan kedepan akan menjadi pendekatan yang menjadi mayoritas dalam membahas suatu fenomena. Teknik komputasi akan sangat membantu dalam riset yang berbasis pendekatan kuantum mengingat sangat banyaknya perhitungan yang perlu dilakukan untuk menjelaskan satu fenomena, seiring dengan pesatnya perkembangan dunia digital yang akan sangat sejalan dengan teknik komputasi sehingga diharapkan teknik ini semakin akurat, efisien dan mumpuni kemampuannya.

BAB V

PENUTUP

5.1. Kesimpulan

Setelah melakukan riset Studi Teoritik Fototransformasi Porfin ke Khlorin dapat disimpulkan bahwa:

1. Profil *Potential Energy Surface* dari proses fototransformasi Porfin ke Khlorin seperti yang ditampilkan pada gambar 4.1 – 4.6 memiliki bentuk menurun secara bertahap seiring perubahan geometri yang dialami molekul mulai dari reaktan Porfin hingga produk Khlorin.
2. Bentuk *funnel* reaksi fototransformasi Porfin ke Khlorin mengambil bentuk *Crossing Seam Conical Intersection* dimana terdapat titik yang merupakan lokasi dimana PES ES dengan PES GS saling bersimpangan. *Crossing seam* yang memiliki titik persimpangan antara 2 PES ini berarti bahwa gap energi antara kedua PES adalah nol (0) dan sangat memungkinkan terjadinya proses *radiationless decay* dari PES ES ke PES GS pada titik tersebut.

5.2. Saran

Riset pada bidang kimia komputasi di Indonesia masih relatif sedikit peminatnya, kedepan di era digital yang semakin banyak dipengaruhi oleh teknologi dalam kegiatan sehari-harinya, kimia komputasi merupakan bidang yang mampu menunjang dan mempercepat perkembangan ilmu pengetahuan dengan memanfaatkan kemajuan teknologi tersebut, sehingga dukungan pada riset bidang

kimia komputasi harus lebih ditingkatkan. Khususnya di jurusan Kimia UIN Maulana Malik Ibrahim Malang yang penelitian pada bidang kimia komputasinya masih sangat sedikit.

Untuk riset ini, penggunaan aplikasi kimia komputasi yang lebih banyak dan lebih luas perlu dilakukan karena adanya beberapa hambatan dalam melakukan riset dikarenakan keterbatasan kapasitas pada peranti lunak tertentu. Aplikasi kimia komputasi seperti ORCA, Molpro, NWChem ataupun Qchem dapat dieksplor lebih jauh untuk mengatasi keterbatasan kapasitas kalkulasi pada Gaussian maupun Hyperchem yang digunakan pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Amor, T. Ben, dan Jori, G. 2000. *Sunlight-activated insecticides: historical background and mechanisms of phototoxic activity*, 30, 915–925.
- Atkins, P. dan Paula, J. 2010. *Physical Chemistry, ninth edition*. New York: W.H. Freeman and Company.
- Broogard, R. Y. 2012. *Molecular Conformation and Organic Photochemistry: Time-Resolved Photoionization Studies*. London: Springer.
- Dobhal, M. P. 2015. *Spectral Data of Porphyrin Isomers and Expanded Porphyrins*. Berlin: Springer.
- Domcke, W., Yarkony, D. R. dan Koppel, H. 2004. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy. 15th edn*. Singapore: World Scientific Publishing.
- Dougherty, T. J., dkk. 1984. *Porphyrins in Tumor Phototherapy: The Structure of The Active Component of Hematoporphyrin Derivative*. New York: Plenum Press.
- Fajer, J., dkk. 1986. *Porphyrins Excited States and Dynamics: Consequences of Electron Transfer in Chlorophylls, Chlorins, and Porphyrins*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Foresman, J. B. dan Frisch, A. 1996. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide To Use Gaussian. 2nd edn*. Pittsburgh: Gaussian, Inc.
- Gaussian 09, revisi D01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- Gouterman, M., Rentzepis, P. M. dan Straub, K. D. 1986. *Porphyrins: Excited States and Dynamics*. Washington DC: American Chemical Society.

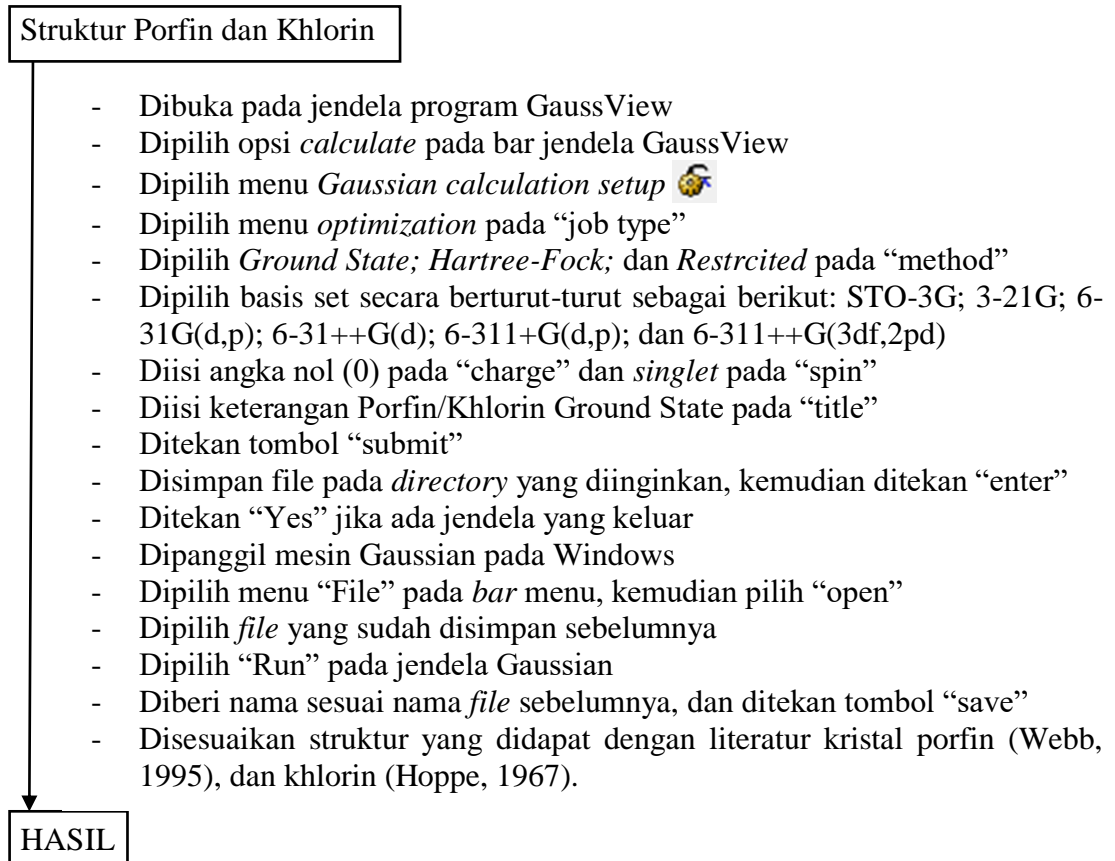
- Gupta, V. P. 2016. Molecular Geometry Predictions. *Principles and Applications of Quantum Chemistry*. 1st ed., 215–246. London: Academic Press Inc.
- Hagfeldt, A., dkk. 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*. 110(11), 6595 – 6663.
- Heldt, H.-W. & Piechulla, B. 2010. *Plant biochemistry*. Academic Press.
- Hoppe, V. W., Gassmann, J. dan Weichselgartner, H. 1967. Die Kristall- und Molekülstruktur von Phyllochlorinester, *Zeitschrift für Kristallographie*, 28, 18-35.
- Lawley, K. P. 1980. *Advances in Chemical Physics - Potential Energy Surfaces*. Edited by K. P. Lawley. Bath: John Wiley & Sons. Ltd.
- Maksic Z. B. dan Randic, M. 1970. Carbon-Carbon and Carbon-Hydrogen Bond Length-Bond Overlap Correlations. *Journal of American Chemistry Society*, 92(2), 424-425.
- Matsika, S. 2011. Three-State Conical Intersections. 3rd chapter in book *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*. 15th edn. Singapore: World Scientific Publishing.
- Menezes, P. F. C., Imasato, H., Bagnato, V. S., dan Perussi, J. R. 2009. *Influence of pH on the Phototransformation Process of Photogem*, 19(7), 1457–1462.
- Olivucci, M., Ragazos, I. N., Bernard, F., & Robb, M. A. (1993). A Conical Intersection Mechanism for the Photochemistry of Butadiene. A MC-SCF Study. *Journal of American Chemist Society*, 115(9), 3710–3721.
- Petke, J. D. dan Maggiora, M. 1986. *Porphyrins Excited States and Dynamics: Quantum Mechanical Study of Charge-Transfer States in Porphyrin Heterodimers*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Purwanto, A. (2012). *Nalar Ayat-Ayat Semesta*. Mizan: Bandung.
- Ravikanth, M. dan Chandrashekar, T. K. 1995. Nonplanar porphyrins and their biological relevance: ground and excited state dynamics, *Struct. Bonding*, 82, 105–188.
- Robb, M. A. 2011. Conical Intersections in Organic Photochemistry. 1st chapter in book *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*. 15th edn. Singapore: World Scientific Publishing.
- Rotomskis, R., Streckyte, G. dan Bagdonas, S. 1997. Phototransformations of sensitizers. 2. Photoproducts formed in aqueous solutions of porphyrins, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 39(2), 172–175.

- Schmidt-mende, L., dkk. 2005. Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Heterojunction Photovoltaic Cells, *Journal ChemPhysChem*, 6, 1253–1258.
- Shihab, M.Q. 2005. *Tafsir al-Mishbāh: pesan, kesan, dan keserasian al-Qur'an*. Cet. 6 ed. Ciputat, Jakarta: Lentera Hati.
- Sunarko, A. 2015. IPTEK Dalam Perspektif Al-Qur'an. *Manarul Qur'an*, 14(1), 1-14.
- Tully, J. C. 1980. *Potential Energy Surfaces: Semiempirical Diatomics-In-Molecules Potential Energy Surfaces*. Avon: John Wiley & Sons. Ltd.
- Wang, L., Peterson, R.B. & Brutnell, T.P. 2011. Regulatory mechanisms underlying C4 photosynthesis: Tansley review. *New Phytologist*, 190(1): 9–20.
- Webb, L. E. dan Fleischer, E. B. 1965. Crystal Structure of Porphine, *Journal of Chemical Physics*, 43(9), 3101-3111.
- Wijesekera, T. P., dan Dolphin, D. 1985. *Methods in Porphyrin Photosensitization: Some Preparation and Properties of Porphyrin*. New York: Plenum Press.
- Wu, Y. D., dkk. 1997. Porphyrin Isomers: Geometry, Tautomerism, Geometrical Isomerism, and Stability, *Journal of Organic Chemistry*, 62(26), 9240–9250.
- Zavitsas, A. A. 2003. The Relation between Bond Lengths and Dissociation Energies of Carbon–Carbon Bonds. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(6), 897-898.

LAMPIRAN

1. Diagram Alir

1. Pemilihan Basis Set






2. Membangun Struktur Molekul Porfin dan Khlorin Teroptimasi

Struktur Porfin dan Khlorin Teroptimasi

- Dibuka program GaussView
- Dipilih “open” untuk membuka file Porfin yang telah dioptimasi
- Diubah panjang ikatan dan sudut improper τ dengan variasi berikut:



Variasi r dan τ		
r C=C \rightarrow C-C (Å)	r C-H (Å)	Improper τ
1,34	3,00	180°
1,361	2,787	173,3°
1,382	2,574	166,66°
1,403	2,361	159,9°
1,424	2,148	153,3°
1,445	1,935	146,66°
1,466	1,722	139,9°
1,487	1,509	133,3°
1,508	1,296	126,66°
1,53	1,08	120°

- Diubah panjang ikatan C=C dengan cara, dipilih “modify bond” () , kemudian dipilih atom C nomor 17 & 18, dipilih garis tunggal pada “bond type”, disesuaikan panjang ikatan sesuai tabel variasi.
- Diubah panjang ikatan C-H dengan cara, dipilih “modify bond” () , kemudian dipilih atom C nomor 17 & atom H nomor 37, dipilih garis tunggal, pada jendela “Bond Semichem Smartslide” di opsi “Displacement”, ditetapkan atom 1 sebagai “Fixed” dan atom 2 sebagai “Translate atom”. Disesuaikan panjang ikatan sesuai variasi pada tabel. Dilakukan juga untuk C₁₈ dan H₃₈.
- Diubah sudut improper τ dengan cara, dipilih “modify dihedral” () , ditentukan atom pusatnya pada C₁₇, kemudian dipilih secara berurutan atom C₁₆; C₁₇; C₁₈; dan H₃₄, pada jendela “Dihedral Semichem Smartslide”, ditetapkan atom 1 sebagai “Fixed” dan atom 4 sebagai “Rotate atom”, disesuaikan sudutnya sesuai variasi pada tabel. Dilakukan hal serupa untuk atom pusat C₁₈ (C₁₇; C₁₈; C₁₉; H₃₅).
- Disimpan file untuk setiap variasi yang sudah dibuat

HASIL

3. Membuat Grafis PES Fototransformasi Porfin Menjadi Khlorin

Struktur Variasi Porfin & Khlorin

- Dibuka jendela GaussView
- Dibuat file input gaussian untuk setiap file variasi yang telah dibuat
- Dibuka setiap file variasi yang telah dibuat
- Dipilih menu “Calculate” pada bar dan dipilih opsi “Gaussian Calculation Setup” ()
- Dipilih opsi “Energy” pada kolom “Job Type”
- Dipilih pada kolom “Method” dan disesuaikan opsinya dengan dipilih *Ground State; Hartree-Fock; Restricted* pada baris “Method”
- Dipilih basis set yang sudah optimal pada diagram alir 1
- Ditetapkan untuk “charge” adalah 0, untuk “spin” adalah *singlet*
- Dipilih kolom “Title”, kemudian diberi nama sesuai file tersebut
- Dipilih “Submit” kemudian disimpan sesuai dengan nama pada “Title”
- Dibuka jendela Gaussian
- Dibuka file yang telah di-*submit* dengan *extention .gjf*
- Dipilih tombol “Run” ()
- Disimpan file *ouput* dengan diberi nama sesuai “Title”
- Ditunggu proses *running* hingga selesai
- Didapatkan data energi
- Dibuat plot grafik tiga dimensi dari tiga variabel yaitu Energi (vertikal), sudut/ θ (horizontal), dan panjang ikatan/ r (horizontal)
- Diplot energi dari file-file yang sudah didapatkan disesuaikan dengan variasi panjang dan sudutnya.
- Didapatkan grafik PES

HASIL

4. Mengekstrak Geometri Molekul yang Berada di Rute Reaksi Pembentukan Khlorin Dari Porfin

Grafik PES Porfin → Khlorin

- Diamati grafik PES yang sudah didapat
- Diamati pada sisi lembah (*minima*) pada PES
- Dipilih geometri-geometri yang ada pada sisi lembah tersebut dengan memperhatikan variasi panjang dan sudutnya
- Dicatat dan disimpan geometri yang sudah didapat, diasumsikan geometri-geometri tersebut adalah rute fototransformasi porifirn → khlorin
- Didapatkan rangkaian geometri fototransformasi

HASIL

5. Menghitung Energi Orbital Molekul Porfin, Transisi dan Khlorin yang Telah Diekstrak

Geometri Rute Reaksi dari PES

- Dibuka program GaussView
- Dibuka file geometri yang telah diekstrak dari PES
- Dihitung energi orbital *groundstate* dan *excitedstate* dengan metode CASSCF untuk setiap geometri yang telah diekstrak dari PES
- Dibuat file *input* untuk mesin Gaussian
- Dipilih menu “Calculate” pada bar, dan dipilih opsi “Gaussian calculation setup” (🔧)
- Dipilih opsi “Energy” pada kolom “Job Type”
- Disesuaikan opsi-opsi pada kolom “Method”, pada baris “Method” dipilih opsi *Ground State; CASSCF*
- Dipilih basis set yang telah optimal hasil diagram alir 1
- Ditetapkan untuk “charge” adalah 0, dan “spin” adalah *singlet*
- Diisi pada “Number of electron” angka 14
- Diisi pada “Number of orbital” angka 14
- Diberi nama yang sesuai file pada kolom “Title”
- Dipilih tombol “Submit” dan disimpan file input tersebut
- Dibuka program Gaussian
- Dibuka file *input* yang sudah disimpan dengan *extension .gjf*
- Dipilih tombol “Run” (▶)
- Disimpan file yang akan dilakukan proses *running* tersebut
- Ditunggu hingga proses *running* selesai
- Didapatkan data energi orbital CASSCF *groundstate & excitedstate*

HASIL

6. Membuat Plot *Funnel* Reaksi Fotokimia

Energi orbital struktur Porfin, Transisi dan Khlorin

- Dibuat plot grafik *funnel* reaksi dua dimensi fotokimia porfin → khlorin dengan variabel-variabel energi orbital *groundstate* (vertikal), energi orbital *excitedstate* (vertikal), dan geometri rute reaksi porfin → transisi → khlorin (horizontal)
- Dimasukkan data energi orbital CASSCF yang telah dikalkulasi pada diagram alir 5
- Ditarik garis dari titik-titik energi *groundstate* dan *excitedstate*
- Didapatkan grafik *funnel* reaksi fotokimia porfin → khlorin

HASIL

7. Data Energi Potensial Molekul Iterasi

No	Energi	No	Energi	No	Energi	No	Energi
111	-983.539772	361	-983.614591	611	-983.517527	861	-983.619959
112	-983.537521	362	-983.627895	612	-983.517058	862	-983.633739
113	-983.534	363	-983.63947	613	-983.515484	863	-983.645896
114	-983.513554	364	-983.649073	614	-983.512729	864	-983.656136
115	-983.509023	365	-983.656471	615	-983.508656	865	-983.664185
116	-983.502953	366	-983.661433	616	-983.503086	866	-983.669786
117	-983.495139	367	-983.66373	617	-983.495801	867	-983.672693
118	-983.485339	368	-983.663125	618	-983.486553	868	-983.672663
119	-983.473281	369	-983.659376	619	-983.475067	869	-983.669445
1110	-983.458508	3610	-983.652137	6110	-983.4609	8610	-983.662698
121	-983.526536	371	-983.653332	621	-983.52703	871	-983.660529
122	-983.526839	372	-983.672385	622	-983.527641	872	-983.680034
123	-983.525953	373	-983.689105	623	-983.52717	873	-983.697307
124	-983.523812	374	-983.70323	624	-983.525531	874	-983.712032
125	-983.520289	375	-983.714559	625	-983.522576	875	-983.723967
126	-983.515208	376	-983.722914	626	-983.518109	876	-983.73291
127	-983.508351	377	-983.728121	627	-983.511902	877	-983.738673
128	-983.499473	378	-983.730002	628	-983.503695	878	-983.741069
129	-983.488295	379	-983.728364	629	-983.493207	879	-983.739898
1210	-983.474372	3710	-983.722924	6210	-983.479994	8710	-983.734882
131	-983.537516	381	-983.696685	631	-983.540751	881	-983.705328
132	-983.539481	382	-983.722018	632	-983.543118	882	-983.731091
133	-983.540268	383	-983.74433	633	-983.544436	883	-983.753937
134	-983.539796	384	-983.763335	634	-983.544593	884	-983.773524
135	-983.537918	385	-983.778872	635	-983.543413	885	-983.789649
136	-983.534438	386	-983.790831	636	-983.540674	886	-983.802175
137	-983.529124	387	-983.799108	637	-983.536125	887	-983.810983
138	-983.521716	388	-983.80359	638	-983.529489	888	-983.815951
139	-983.51193	389	-983.804145	639	-983.520473	889	-983.816943
1310	-983.499326	3810	-983.800564	6310	-983.508636	8810	-983.81375
141	-983.553863	391	-983.736748	641	-983.560184	891	-983.746704
142	-983.558427	392	-983.768151	642	-983.565243	892	-983.7785
143	-983.561785	393	-983.795933	643	-983.569229	893	-983.806783
144	-983.563817	394	-983.819767	644	-983.571977	894	-983.831178
145	-983.564341	395	-983.839505	645	-983.573266	895	-983.851491
146	-983.563132	396	-983.855081	646	-983.572841	896	-983.867626
147	-983.559939	397	-983.866449	647	-983.570429	897	-983.879519
148	-983.554493	398	-983.873554	648	-983.565743	898	-983.887105
149	-983.546501	399	-983.876323	649	-983.558485	899	-983.890305
1410	-983.535539	3910	-983.87462	6410	-983.548229	8910	-983.88898
151	-983.57711	3101	-983.744863	651	-983.586521	8101	-983.755982

152	-983.585394	3102	-983.78147	652	-983.59533	8102	-983.792942
153	-983.592302	3103	-983.81394	653	-983.602882	8103	-983.825866
154	-983.597657	3104	-983.841987	654	-983.608945	8104	-983.854434
155	-983.601243	3105	-983.865468	655	-983.613263	8105	-983.878462
156	-983.602821	3106	-983.884328	656	-983.615568	8106	-983.897868
157	-983.602137	3107	-983.898548	657	-983.615588	8107	-983.912608
158	-983.598928	3108	-983.908104	658	-983.613049	8108	-983.922648
159	-983.592916	3109	-983.912965	659	-983.607667	8109	-983.927944
1510	-983.583708	31010	-983.91305	6510	-983.599048	81010	-983.928415
161	-983.607948	411	-983.535441	661	-983.620015	911	-983.509451
162	-983.621056	412	-983.519689	662	-983.633623	912	-983.509114
163	-983.632397	413	-983.517925	663	-983.645567	913	-983.507733
164	-983.64175	414	-983.515052	664	-983.65557	914	-983.505221
165	-983.648895	415	-983.510784	665	-983.663376	915	-983.501433
166	-983.653611	416	-983.505	666	-983.668737	916	-983.49618
167	-983.655675	417	-983.497487	667	-983.671414	917	-983.489239
168	-983.654854	418	-983.487999	668	-983.671167	918	-983.48036
169	-983.650906	419	-983.476262	669	-983.667747	919	-983.469265
1610	-983.643486	4110	-983.461829	6610	-983.660811	9110	-983.455516
171	-983.645832	421	-983.528811	671	-983.659972	921	-983.520258
172	-983.664706	422	-983.529297	672	-983.679309	922	-983.521033
173	-983.681213	423	-983.528655	673	-983.696375	923	-983.5208
174	-983.69511	424	-983.526806	674	-983.710873	924	-983.51946
175	-983.70621	425	-983.523612	675	-983.722577	925	-983.51685
176	-983.714346	426	-983.518885	676	-983.731296	926	-983.512765
177	-983.719349	427	-983.5124	677	-983.736847	927	-983.506966
178	-983.721042	428	-983.503905	678	-983.739044	928	-983.499476
179	-983.719234	429	-983.493118	679	-983.737693	929	-983.489148
1710	-983.713643	4210	-983.479597	6710	-983.732512	9210	-983.476403
181	-983.688498	431	-983.541418	681	-983.704289	931	-983.535479
182	-983.713673	432	-983.543623	682	-983.729887	932	-983.538059
183	-983.735791	433	-983.544723	683	-983.752527	933	-983.539675
184	-983.754585	434	-983.54462	684	-983.771888	934	-983.540194
185	-983.76991	435	-983.54315	685	-983.787785	935	-983.539421
186	-983.781667	436	-983.540102	686	-983.80009	936	-983.537118
187	-983.789756	437	-983.535233	687	-983.808691	937	-983.533022
188	-983.794067	438	-983.528274	688	-983.813469	938	-983.526847
189	-983.794472	439	-983.518934	689	-983.814289	939	-983.518293
1810	-983.79076	4310	-983.506773	6810	-983.810942	9310	-983.506919
191	-983.727965	441	-983.559618	691	-983.745215	941	-983.556521
192	-983.759235	442	-983.56448	692	-983.776854	942	-983.561833
193	-983.786845	443	-983.568213	693	-983.804938	943	-983.566155
194	-983.810487	444	-983.57067	694	-983.829111	944	-983.569293

195	-983.830028	445	-983.571648	695	-983.849196	945	-983.571004
196	-983.845413	446	-983.570903	696	-983.865109	946	-983.571013
197	-983.856603	447	-983.568173	697	-983.876793	947	-983.569036
198	-983.863548	448	-983.563176	698	-983.884187	948	-983.564778
199	-983.866175	449	-983.555617	699	-983.887214	949	-983.557934
1910	-983.864351	4410	-983.54507	6910	-983.885735	9410	-983.548081
1101	-983.735587	451	-983.584751	6101	-983.754079	951	-983.584356
1102	-983.772084	452	-983.593355	6102	-983.790892	952	-983.593425
1103	-983.804409	453	-983.600651	6103	-983.823631	953	-983.601308
1104	-983.832288	454	-983.606431	6104	-983.851988	954	-983.607744
1105	-983.855589	455	-983.610455	6105	-983.875795	955	-983.612453
1106	-983.874271	456	-983.612467	6106	-983.89498	956	-983.615151
1107	-983.888322	457	-983.612203	6107	-983.90951	957	-983.615555
1108	-983.897723	458	-983.609393	6108	-983.919354	958	-983.613385
1109	-983.902446	459	-983.603754	6109	-983.924472	959	-983.608352
11010	-983.902412	4510	-983.594895	61010	-983.924784	9510	-983.600066
211	-983.539255	461	-983.61724	711	-983.515299	961	-983.619041
212	-983.537023	462	-983.630652	712	-983.514877	962	-983.632899
213	-983.517613	463	-983.642356	713	-983.513369	963	-983.645155
214	-983.514513	464	-983.6521	714	-983.510696	964	-983.655505
215	-983.510048	465	-983.65964	715	-983.506719	965	-983.663667
216	-983.50405	466	-983.664741	716	-983.501255	966	-983.669381
217	-983.496311	467	-983.667169	717	-983.494085	967	-983.672398
218	-983.486589	468	-983.666688	718	-983.48496	968	-983.672471
219	-983.47461	469	-983.663052	719	-983.473602	969	-983.66935
2110	-983.459925	4610	-983.655917	7110	-983.459572	9610	-983.662692
221	-983.527696	471	-983.65643	721	-983.525253	971	-983.659868
222	-983.528046	472	-983.675582	722	-983.525922	972	-983.679451
223	-983.527223	473	-983.692422	723	-983.525533	973	-983.696822
224	-983.525157	474	-983.706676	724	-983.523996	974	-983.711654
225	-983.521718	475	-983.718135	725	-983.521158	975	-983.723699
226	-983.516726	476	-983.726615	726	-983.51682	976	-983.732749
227	-983.509963	477	-983.73194	727	-983.51075	977	-983.738614
228	-983.50118	478	-983.73393	728	-983.502687	978	-983.741105
229	-983.4901	479	-983.732389	729	-983.492348	979	-983.740022
2210	-983.476277	4710	-983.727037	7210	-983.479291	9710	-983.735086
231	-983.539099	481	-983.700139	731	-983.539498	981	-983.704865
232	-983.541127	482	-983.725563	732	-983.54194	982	-983.730708
233	-983.541995	483	-983.747987	733	-983.543361	983	-983.753654
234	-983.541618	484	-983.767114	734	-983.543642	984	-983.77335
235	-983.539845	485	-983.782773	735	-983.542602	985	-983.789586
236	-983.536476	486	-983.79485	736	-983.540012	986	-983.802219
237	-983.531275	487	-983.803237	737	-983.535617	987	-983.811129

238	-983.523982	488	-983.807818	738	-983.529139	988	-983.816191
239	-983.514309	489	-983.808463	739	-983.52028	989	-983.817268
2310	-983.501818	4810	-983.80496	7310	-983.5086	9810	-983.814151
241	-983.555935	491	-983.740517	741	-983.559499	991	-983.746434
242	-983.560578	492	-983.772	742	-983.564647	992	-983.778308
243	-983.564035	493	-983.799883	743	-983.568751	993	-983.806691
244	-983.566178	494	-983.823831	744	-983.571635	994	-983.831195
245	-983.566819	495	-983.843685	745	-983.57307	995	-983.851621
246	-983.565732	496	-983.859374	746	-983.572796	996	-983.867866
247	-983.562659	497	-983.870847	747	-983.570535	997	-983.879864
248	-983.557329	498	-983.878049	748	-983.565997	998	-983.887546
249	-983.54945	499	-983.880903	749	-983.558882	999	-983.890832
2410	-983.538596	4910	-983.880903	7410	-983.548764	9910	-983.889584
251	-983.579688	4101	-983.7489	751	-983.586374	9101	-983.755896
252	-983.588058	4102	-983.785574	752	-983.595276	9102	-983.792933
253	-983.595069	4103	-983.818133	753	-983.602945	9103	-983.825951
254	-983.600536	4104	-983.846282	754	-983.609138	9104	-983.854626
255	-983.604238	4105	-983.869871	755	-983.613593	9105	-983.878766
256	-983.60593	4106	-983.888839	756	-983.616035	9106	-983.898282
257	-983.605356	4107	-983.903161	757	-983.616189	9107	-983.913128
258	-983.602251	4108	-983.912812	758	-983.613778	9108	-983.923268
259	-983.596337	4109	-983.917757	759	-983.608516	9109	-983.928654
2510	-983.58722	41010	-983.917916	7510	-983.600012	91010	-983.929206
261	-983.610978	511	-983.519205	761	-983.620305	1011	-983.505767
262	-983.624168	512	-983.518687	762	-983.634002	1012	-983.505471
263	-983.635605	513	-983.517045	763	-983.646055	1013	-983.504153
264	-983.645061	514	-983.514205	764	-983.656179	1014	-983.501723
265	-983.65231	515	-983.510036	765	-983.664109	1015	-983.498032
266	-983.657128	516	-983.504359	766	-983.669593	1016	-983.492889
267	-983.659287	517	-983.496959	767	-983.672387	1017	-983.486068
268	-983.658555	518	-983.487591	768	-983.67225	1018	-983.477318
269	-983.654688	519	-983.475978	769	-983.668933	1019	-983.466362
2610	-983.647342	5110	-983.461676	7610	-983.662093	10110	-983.452763
271	-983.649224	521	-983.52824	771	-983.660586	1021	-983.516993
272	-983.668172	522	-983.52879	772	-983.680009	1022	-983.51782
273	-983.684766	523	-983.528235	773	-983.697181	1023	-983.517665
274	-983.698757	524	-983.526492	774	-983.711794	1024	-983.516423
275	-983.709866	525	-983.523418	775	-983.723616	1025	-983.51393
276	-983.718176	526	-983.518822	776	-983.732449	1026	-983.509974
277	-983.723263	527	-983.512476	777	-983.738107	1027	-983.504316
278	-983.725033	528	-983.504125	778	-983.740404	1028	-983.496687
279	-983.723294	529	-983.493487	779	-983.739144	1029	-983.486801
2710	-983.717764	5210	-983.48012	7710	-983.734046	10210	-983.474218

281	-983.69218	531	-983.541416	781	-983.705158	1031	-983.532689
282	-983.71742	532	-983.543704	782	-983.73084	1032	-983.535336
283	-983.739617	533	-983.544915	783	-983.753584	1033	-983.537047
284	-983.758497	534	-983.544943	784	-983.773059	1034	-983.537684
285	-983.773909	535	-983.54362	785	-983.789071	1035	-983.537046
286	-983.785748	536	-983.540728	786	-983.801488	1036	-983.534887
287	-983.793913	537	-983.53602	787	-983.810193	1037	-983.530941
288	-983.798294	538	-983.529225	788	-983.815067	1038	-983.524919
289	-983.798759	539	-983.520048	789	-983.815973	1039	-983.516518
2810	-983.7951	5310	-983.508051	7810	-983.812704	10310	-983.5053
291	-983.731898	541	-983.560249	791	-983.746321	1041	-983.554227
292	-983.763222	542	-983.565212	792	-983.778039	1042	-983.559617
293	-983.790902	543	-983.569074	793	-983.806223	1043	-983.564044
294	-983.814621	544	-983.57168	794	-983.830507	1044	-983.567307
295	-983.834241	545	-983.572816	795	-983.850706	1045	-983.569152
296	-983.849704	546	-983.572235	796	-983.86673	1046	-983.569301
297	-983.860966	547	-983.569666	797	-983.878519	1047	-983.567465
298	-983.867975	548	-983.564828	798	-983.886009	1048	-983.563345
299	-983.870659	549	-983.557421	799	-983.889122	1049	-983.556636
2910	-983.868883	5410	-983.547022	7910	-983.88772	10410	-983.546914
2101	-983.739726	551	-983.586005	7101	-983.7554	1051	-983.582508
2102	-983.776267	552	-983.594715	7102	-983.792285	1052	-983.593624
2103	-983.808649	553	-983.602142	7103	-983.825116	1053	-983.59964
2104	-983.836596	554	-983.608067	7104	-983.853578	1054	-983.606193
2105	-983.859969	555	-983.612242	7105	-983.877496	1055	-983.611026
2106	-983.878723	556	-983.614404	7106	-983.896791	1056	-983.613849
2107	-983.892841	557	-983.614285	7107	-983.911425	1057	-983.614376
2108	-983.902304	558	-983.611613	7108	-983.921367	1058	-983.612325
2109	-983.907081	559	-983.606105	7109	-983.926574	1059	-983.607406
21010	-983.907095	5510	-983.597368	71010	-983.926964	10510	-983.599228
311	-983.537745	561	-983.619019	811	-983.512587	1061	-983.61753
312	-983.535543	562	-983.632533	812	-983.512209	1062	-983.631463
313	-983.518197	563	-983.64436	813	-983.510765	1063	-983.643818
314	-983.515185	564	-983.654236	814	-983.508174	1064	-983.654278
315	-983.510819	565	-983.661912	815	-983.504292	1065	-983.662554
316	-983.504928	566	-983.667146	816	-983.498934	1066	-983.668382
317	-983.497302	567	-983.669701	817	-983.491878	1067	-983.671508
318	-983.487696	568	-983.669339	818	-983.482876	1068	-983.671685
319	-983.475836	569	-983.665813	819	-983.471649	1069	-983.668662
3110	-983.461275	5610	-983.658779	8110	-983.457758	10610	-983.662097
321	-983.52866	571	-983.658613	821	-983.522976	1071	-983.658592
322	-983.52908	572	-983.67786	822	-983.5237	1072	-983.678253
323	-983.528348	573	-983.694815	823	-983.52339	1073	-983.695723

324	-983.526392	574	-983.709194	824	-983.521952	1074	-983.710664
325	-983.523076	575	-983.720778	825	-983.519229	1075	-983.72282
326	-983.518216	576	-983.729379	826	-983.515019	1076	-983.73198
327	-983.511592	577	-983.734819	827	-983.509085	1077	-983.737949
328	-983.502953	578	-983.736913	828	-983.501166	1078	-983.740537
329	-983.492019	579	-983.735468	829	-983.490976	1079	-983.739544
3210	-983.478346	5710	-983.730203	8210	-983.478075	10710	-983.734691
331	-983.540676	581	-983.702643	831	-983.537721	1081	-983.703771
332	-983.542794	582	-983.728156	832	-983.540234	1082	-983.729695
333	-983.54378	583	-983.750689	833	-983.541754	1083	-983.752744
334	-983.543542	584	-983.769934	834	-983.542156	1084	-983.772552
335	-983.541922	585	-983.785714	835	-983.541251	1085	-983.788902
336	-983.538714	586	-983.797906	836	-983.538807	1086	-983.801647
337	-983.533681	587	-983.8064	837	-983.534563	1087	-983.810661
338	-983.526556	588	-983.811081	838	-983.528239	1088	-983.815819
339	-983.51705	589	-983.811813	839	-983.519534	1089	-983.816984
3310	-983.504725	5810	-983.808389	8310	-983.508009	10810	-983.813948
341	-983.55821	591	-983.743309	841	-983.558257	1091	-983.745519
342	-983.562965	592	-983.774869	842	-983.563491	1092	-983.777476
343	-983.566563	593	-983.802853	843	-983.567706	1093	-983.805962
344	-983.568866	594	-983.826914	844	-983.57072	1094	-983.830582
345	-983.569679	595	-983.846884	845	-983.572296	1095	-983.851125
346	-983.568766	596	-983.862685	846	-983.572167	1096	-983.867485
347	-983.565867	597	-983.874264	847	-983.57005	1097	-983.879591
348	-983.560706	598	-983.881562	848	-983.565655	1098	-983.887373
349	-983.552989	599	-983.884503	849	-983.558678	1099	-983.89075
3410	-983.542291	5910	-983.882948	8410	-983.548694	10910	-983.889584
351	-983.582676	5101	-983.751941	851	-983.585632	10101	-983.755161
352	-983.591166	5102	-983.788684	852	-983.594621	10102	-983.792279
353	-983.598324	5103	-983.821331	853	-983.602399	10103	-983.825398
354	-983.603951	5104	-983.849584	854	-983.608717	10104	-983.854185
355	-983.607818	5105	-983.873282	855	-983.613302	10105	-983.878443
356	-983.609673	5106	-983.892358	856	-983.615875	10106	-983.898076
357	-983.609258	5107	-983.906783	857	-983.616157	10107	-983.913033
358	-983.606303	5108	-983.916531	858	-983.613869	10108	-983.923277
359	-983.600529	5109	-983.921562	859	-983.608724	10109	-983.928759
3510	-983.591543	51010	-983.921796	8510	-983.60033	101010	-983.929397

8. Data Geometri Molekul Hasil Optimasi Basis Set

	starter molecule	sto-3g	3-21g	6-31g	6-31g (d,p)	6-31g++ (d)	6-311+g	6-311 ++g(df,p d)	6-311 ++g (2df,2p d)
Panjang ikatan (Å)									
R(1,2)	1.44	1.3822	1.3969	1.3995	1.3899	1.3924	1.3985	1.3876	1.3853
R(1,20)	1.3845	1.4552	1.4149	1.4177	1.4288	1.4292	1.42	1.4277	1.4276
R(1,21)	1.3436	1.3833	1.3615	1.3624	1.354	1.3547	1.362	1.3519	1.351
R(2,3)	1.344	1.3998	1.3885	1.3893	1.392	1.3932	1.3908	1.3922	1.3924
R(2,29)	1.08	1.0779	1.0661	1.068	1.0715	1.0717	1.0665	1.0699	1.0688
R(3,4)	1.447	1.3822	1.3969	1.3995	1.3899	1.3925	1.3985	1.3876	1.3853
R(3,28)	1.08	1.0779	1.0661	1.068	1.0715	1.0717	1.0665	1.0699	1.0688
R(4,5)	1.382	1.4552	1.4149	1.4178	1.4288	1.4292	1.42	1.4277	1.4276
R(4,21)	1.3909	1.3833	1.3615	1.3624	1.3541	1.3547	1.362	1.3519	1.351
R(5,6)	1.386	1.3404	1.3447	1.3544	1.3502	1.3531	1.3535	1.3481	1.3459
R(5,27)	1.08	1.085	1.0728	1.074	1.0758	1.0756	1.0724	1.0744	1.0731
R(6,7)	1.436	1.4831	1.4674	1.4608	1.4598	1.4603	1.4609	1.4584	1.4573
R(6,22)	1.4053	1.4471	1.402	1.3932	1.3853	1.3845	1.3952	1.383	1.3833
R(7,8)	1.34	1.3225	1.3359	1.3427	1.335	1.338	1.342	1.3336	1.3319
R(7,26)	1.08	1.08	1.0671	1.0691	1.0726	1.0727	1.0677	1.0711	1.0699
R(8,9)	1.441	1.4902	1.4758	1.4666	1.4672	1.467	1.4664	1.4661	1.4657
R(8,25)	1.08	1.0793	1.0665	1.0686	1.0723	1.0725	1.0672	1.0708	1.0697
R(9,10)	1.39	1.4627	1.4218	1.4226	1.4365	1.4365	1.4244	1.4354	1.4355
R(9,22)	1.3576	1.3179	1.3141	1.321	1.302	1.3042	1.3216	1.2989	1.2971
R(10,11)	1.385	1.3393	1.3448	1.354	1.3493	1.3523	1.3535	1.3476	1.3457
R(10,36)	1.08	1.0794	1.0708	1.0724	1.0743	1.0745	1.0708	1.0728	1.0716
R(11,12)	1.448	1.4867	1.4672	1.4606	1.4633	1.4636	1.4618	1.462	1.4615
R(11,23)	1.3513	1.4019	1.3722	1.3733	1.3654	1.3656	1.3729	1.3626	1.3615
R(12,13)	1.341	1.3245	1.3349	1.3412	1.3328	1.3352	1.3395	1.3306	1.329
R(12,35)	1.08	1.0804	1.0662	1.068	1.0716	1.0717	1.0665	1.0702	1.069
R(13,14)	1.449	1.4867	1.4672	1.4606	1.4633	1.4636	1.4618	1.462	1.4615
R(13,34)	1.08	1.0804	1.0662	1.068	1.0716	1.0717	1.0665	1.0702	1.069
R(14,15)	1.385	1.3393	1.3448	1.354	1.3494	1.3523	1.3535	1.3476	1.3457
R(14,23)	1.374	1.4019	1.3721	1.3733	1.3654	1.3656	1.3729	1.3626	1.3615
R(15,16)	1.383	1.4627	1.4218	1.4226	1.4365	1.4365	1.4244	1.4354	1.4355
R(15,33)	1.08	1.0794	1.0708	1.0724	1.0743	1.0745	1.0708	1.0728	1.0716
R(16,17)	1.438	1.4902	1.4758	1.4666	1.4673	1.4671	1.4664	1.4661	1.4657
R(16,24)	1.3588	1.3179	1.3141	1.321	1.302	1.3042	1.3216	1.2988	1.2971
R(17,18)	1.341	1.3225	1.3359	1.3427	1.335	1.338	1.342	1.3335	1.3319
R(17,32)	1.08	1.0793	1.0665	1.0686	1.0723	1.0725	1.0672	1.0708	1.0697
R(18,19)	1.439	1.4831	1.4674	1.4608	1.4598	1.4603	1.4609	1.4584	1.4573
R(18,31)	1.08	1.08	1.0671	1.0691	1.0726	1.0727	1.0677	1.0711	1.0699
R(19,20)	1.389	1.3404	1.3447	1.3544	1.3502	1.3531	1.3535	1.3481	1.3459
R(19,24)	1.3793	1.4471	1.402	1.3932	1.3853	1.3845	1.3952	1.383	1.3833
R(20,30)	1.08	1.085	1.0728	1.074	1.0758	1.0756	1.0724	1.0744	1.0731
R(21,37)	1.025	1.0248	1.0004	0.9953	0.9946	0.9964	0.9922	0.993	0.9909
R(23,38)	1.025	1.019	0.9986	0.9937	0.9937	0.9956	0.9907	0.9922	0.9902
sudut ikatan (°)									
A(2,1,20)	125.756	128.602	127.3316	127.518	127.6933	127.6313	127.5717	127.6051	127.6515
A(2,1,21)	108.7355	107.1701	107.1492	107.1128	107.4487	107.3861	107.1745	107.467	107.4651
A(20,1,21)	123.1838	124.228	125.5192	125.3691	124.8579	124.9826	125.2538	124.928	124.8834
A(1,2,3)	107.1	108.1026	107.6568	107.6572	107.3883	107.3883	107.6134	107.3501	107.3455
A(1,2,29)	126.45	125.1631	125.3077	125.2886	125.3197	125.348	125.2871	125.3568	125.3245
A(3,2,29)	124.5412	126.7343	127.0355	127.0542	127.2919	127.2637	127.0995	127.293	127.3299

A(2,3,4)	107.5	108.10 31	107.65 52	107.65 69	107.38 84	107.38 83	107.61 37	107.3502	107.34 63
A(2,3,28)	123.581 8	126.73 41	127.03 64	127.05 44	127.29 24	127.26 41	127.09 93	127.2933	127.32 96
A(4,3,28)	126.25	125.16 29	125.30 83	125.28 87	125.31 93	125.34 76	125.28 7	125.3565	125.32 41
A(3,4,5)	125.9	128.60 01	127.33 19	127.51 89	127.69 56	127.63 23	127.57 24	127.6069	127.65 13
A(3,4,21)	106.748 2	107.16 94	107.14 98	107.11 22	107.44 76	107.38 51	107.17 39	107.466	107.46 46
A(5,4,21)	126.636 9	124.23 05	125.51 83	125.36 88	124.85 68	124.98 26	125.25 36	124.9271	124.88 41
A(4,5,6)	126.9	127.67 65	127.13 61	127.83 43	127.98	127.97 67	127.91 32	127.9709	128.02 67
A(4,5,27)	116.55	114.40 78	115.20 29	114.90 94	114.84 65	114.83 54	114.89 68	114.8743	114.89 01
A(6,5,27)	115.293 1	117.91 57	117.66 09	117.25 62	117.17 36	117.18 79	117.19	117.1548	117.08 32
A(5,6,7)	126.3	125.35 26	125.07 14	125.30 34	124.58 51	124.62 13	125.36 88	124.6747	124.70 24
A(5,6,22)	125.330 2	125.95 73	126.50 36	125.95 54	126.08 88	126.03 76	125.94 24	126.1496	126.16 61
A(7,6,22)	108.342 4	108.69 01	108.42 51	108.74 12	109.32 61	109.34 11	108.68 88	109.1757	109.13 15
A(6,7,8)	107.7	107.10 2	106.92 58	106.78 5	106.41 65	106.40 11	106.85 26	106.4686	106.50 78
A(6,7,26)	126.15	123.99 45	124.86 12	125.10 16	125.21 05	125.23 4	125.04 5	125.2041	125.16 46
A(8,7,26)	125.062 8	128.90 35	128.21 3	128.11 34	128.37 3	128.36 48	128.10 25	128.3272	128.32 76
A(7,8,9)	107.7	106.87 05	106.62 77	106.58 26	106.00 71	105.98 53	106.59 78	105.9914	105.99 27
A(7,8,25)	125.736 6	128.94 22	128.44 07	128.27 57	128.57 21	128.55 93	128.28 18	128.5332	128.52 19
A(9,8,25)	126.15	124.18 73	124.93 17	125.14 17	125.42 08	125.45 54	125.12 04	125.4754	125.48 54
A(8,9,10)	126.3	122.12 27	122.49 36	123.32 53	122.61 51	122.69 64	123.32 44	122.6776	122.71 69
A(8,9,22)	109.528	112.60 08	110.92 32	110.82 34	111.85 7	111.81 07	110.86 6	111.7571	111.76 26
A(10,9,22)	124.067 9	125.27 66	126.58 32	125.85 14	125.52 79	125.49 28	125.80 96	125.5653	125.52 05
A(9,10,11)	127.1	125.01 77	124.95 21	125.85 16	125.54 93	125.67 16	125.88 69	125.6073	125.63 06
A(9,10,36)	116.45	116.70 58	117.19 56	116.96 57	117.18 4	117.11 7	116.93 36	117.1475	117.18 54
A(11,10,36)	115.536 5	118.27 65	117.85 23	117.18 27	117.26 67	117.21 15	117.17 95	117.2453	117.18 4
A(10,11,12)	126	128.20 76	127.03 76	127.15 27	126.92 17	126.91 78	127.19 04	126.8738	126.88 41
A(10,11,23)	124.667 5	127.05 84	127.50 53	127.26 7	127.41 69	127.41 61	127.22 39	127.4322	127.43 88
A(12,11,23)	108.785 9	104.73 4	105.45 71	105.58 03	105.66 14	105.66 61	105.58 57	105.694	105.67 71
A(11,12,13)	107.6	109.51 29	108.63 62	108.58 95	108.47 51	108.44 43	108.59 19	108.444	108.45 11
A(11,12,35)	126.05	122.73 62	123.70 73	123.86 76	123.76 08	123.75 59	123.78 54	123.7531	123.75 05
A(13,12,35)	120.267 8	127.75 09	127.65 65	127.54 29	127.76 4	127.79 98	127.62 27	127.8029	127.79 84
A(12,13,14)	106.8	109.51 36	108.63 44	108.58 86	108.47 4	108.44 36	108.59 19	108.4432	108.45 12
A(12,13,34)	118.728 2	127.75 03	127.65 82	127.54 35	127.76 54	127.80 09	127.62 26	127.8039	127.79 79
A(14,13,34)	126.6	122.73 61	123.70 75	123.86 79	123.76 06	123.75 55	123.78 55	123.7529	123.75 09
A(13,14,15)	125.5	128.20 48	127.03 4	127.15 16	126.91 91	126.91 57	127.19 05	126.8721	126.88 39
A(13,14,23)	108.457 9	104.73 37	105.45 86	105.58 08	105.66 24	105.66 66	105.58 58	105.6947	105.67 73

A(15,14,23)	122.756 9	127.06 15	127.50 73	127.26 76	127.41 86	127.41 77	127.22 37	127.4332	127.43 88
A(14,15,16)	126.6	125.02 06	124.94 94	125.85 05	125.54 76	125.67 06	125.88 65	125.606	125.63 07
A(14,15,33)	117.55	118.27 49	117.85 33	117.18 35	117.26 67	117.21 16	117.17 96	117.2453	117.18 44
A(16,15,33)	113.950 3	116.70 46	117.19 73	116.96 61	117.18 57	117.11 77	116.93 39	117.1487	117.18 49
A(15,16,17)	125.9	122.12 15	122.49 13	123.32 35	122.61 25	122.69 43	123.32 46	122.6756	122.71 74
A(15,16,24)	124.818	125.27 77	126.58 4	125.85 32	125.53 11	125.49 6	125.81 01	125.568	125.52 02
A(17,16,24)	108.44	112.60 08	110.92 47	110.82 33	111.85 63	111.80 98	110.86 53	111.7564	111.76 24
A(16,17,18)	107.9	106.87 08	106.62 66	106.58 2	106.00 66	105.98 51	106.59 82	105.991	105.99 3
A(16,17,32)	126.05	124.18 7	124.93 06	125.14 07	125.41 89	125.45 38	125.11 98	125.4737	125.48 55
A(18,17,32)	125.488 5	128.94 22	128.44 29	128.27 72	128.57 45	128.56 11	128.28 2	128.5352	128.52 15
A(17,18,19)	107.4	107.10 2	106.92 66	106.78 6	106.41 74	106.40 2	106.85 25	106.4695	106.50 76
A(17,18,31)	126.080 3	128.90 38	128.21 39	128.11 39	128.37 42	128.36 57	128.10 3	128.3283	128.32 77
A(19,18,31)	126.3	123.99 42	124.85 95	125.10 02	125.20 84	125.23 23	125.04 45	125.2023	125.16 47
A(18,19,20)	125.983 9	125.35 39	125.07 23	125.30 47	124.58 73	124.62 36	125.36 91	124.6768	124.70 17
A(18,19,24)	108.124	108.68 97	108.42 5	108.74 05	109.32 58	109.34 03	108.68 87	109.1752	109.13 15
A(20,19,24)	125.892 1	125.95 65	126.50 27	125.95 48	126.08 69	126.03 61	125.94 22	126.1481	126.16 68
A(1,20,19)	126.4	127.67 28	127.13 68	127.83 4	127.97 94	127.97 59	127.91 34	127.9705	128.02 62
A(1,20,30)	116.8	114.41 02	115.20 05	114.90 79	114.84 42	114.83 39	114.89 68	114.8725	114.89 13
A(19,20,30)	116.371 7	117.91 7	117.66 28	117.25 82	117.17 63	117.19 02	117.18 98	117.157	117.08 25
A(1,21,4)	107.3	109.45 49	110.38 9	110.46 09	110.32 7	110.45 23	110.42 45	110.3668	110.37 85
A(1,21,37)	126.35	125.26 9	124.80 67	124.77 02	124.83 51	124.77 22	124.78 8	124.8157	124.81 09
A(4,21,37)	119.949 8	125.27 61	124.80 44	124.76 9	124.83 79	124.77 55	124.78 75	124.8174	124.81 06
A(6,22,9)	106.6	104.73 66	107.09 83	107.06 79	106.39 33	106.46 18	106.99 48	106.6071	106.60 55
A(11,23,14)	107.5	111.50 58	111.81 36	111.66 08	111.72 7	111.77 93	111.64 47	111.7241	111.74 33
A(11,23,38)	126.25	124.24 25	124.09 4	124.17 07	124.13 64	124.10 95	124.17 78	124.138	124.12 78
A(14,23,38)	124.294 6	124.25 17	124.09 23	124.16 85	124.13 66	124.11 11	124.17 76	124.1379	124.12 9
A(16,24,19)	107.906	104.73 67	107.09 71	107.06 82	106.39 39	106.46 29	106.99 53	106.6079	106.60 55
sudut torsi (°)									
D(20,1,2,3)	173.068 3	- 179.99 8	180.00 62	180.00 16	179.97 82	179.97 57	- 180.01 15	179.966	- 180.00 37
D(20,1,2,29)	8.3323	0.0159	-0.0227	-0.0192	-0.0293	-0.029	-0.0076	-0.0346	0.0055
D(21,1,2,3)	10.0469	-0.0158	0.0232	0.0139	0.008	0.0054	-0.0052	0.007	0.0004
D(21,1,2,29)	- 154.689	- 180.00 2	179.99 44	179.99 31	- 179.99 95	- 179.99 93	- 180.00 13	- 179.9936	- 179.99 03
D(2,1,20,19)	176.169 3	179.97 68	180.01 76	- 179.98 9	179.99 8	- 179.98 29	- 179.99 96	- 179.9461	- 179.97 94
D(2,1,20,30)	3.9919	-0.0194	0.0093	0.0075	-0.004	0.015	0.0013	0.0442	0.0194
D(21,1,20,19)	- 23.1254	-0.0021	-0.0025	-0.003	-0.0367	-0.0175	-0.0069	0.0062	0.0158

D(21,1,20,30)	164.6971	180.0017	-180.011	-180.007	179.9613	179.9804	-180.0061	-180.0035	-179.9855
D(2,1,21,4)	-16.063	0.0062	-0.0095	-0.0035	-0.0206	-0.0158	-0.0032	-0.0159	-0.0014
D(2,1,21,37)	-167.518	180.0166	180.0105	180.0057	-179.9621	-179.9666	180.0025	-179.9278	-179.9585
D(20,1,21,4)	-179.615	179.9889	-179.993	-179.992	-179.9919	-179.9871	-179.9971	-179.9763	180.0026
D(20,1,21,37)	28.9303	-0.0006	0.0271	0.0176	0.0666	0.0621	0.0086	0.1118	0.0455
D(1,2,3,4)	0	0.0196	-0.0281	-0.0188	0.007	0.0065	0.0114	0.004	0.0007
D(1,2,3,28)	-162.47	-179.994	-180.02	-180.015	-179.9986	-179.9986	180.001	-179.9942	-179.9939
D(29,2,3,4)	165.1028	180.0059	-179.999	-179.998	180.0147	180.0113	180.0074	180.0046	179.9912
D(29,2,3,28)	2.6332	-0.0076	0.0094	0.0063	0.009	0.0062	-0.003	0.0065	-0.0034
D(2,3,4,5)	179.6007	179.9847	180.0206	180.0143	-180.0023	-179.9995	-180.0046	-179.9867	-179.9946
D(2,3,4,21)	-9.5934	-0.0156	0.0223	0.0166	-0.0194	-0.016	-0.0133	-0.0135	-0.0015
D(28,3,4,5)	-18.5289	-0.0021	0.0127	0.0106	0.0032	0.0056	0.0056	0.0115	0.0001
D(28,3,4,21)	152.277	179.9977	180.0145	180.0128	179.9861	179.9891	-180.0031	179.9847	179.9931
D(3,4,5,6)	178.3016	-179.983	180.0033	180.0033	-179.986	179.9973	-180.0048	179.9618	179.9799
D(3,4,5,27)	11.7896	0.0127	0.0014	0.0036	0.0166	0.0001	-0.0034	-0.0303	-0.0196
D(21,4,5,6)	9.2936	0.0174	0.0013	0.0007	0.0339	0.0165	0.0054	-0.007	-0.012
D(21,4,5,27)	-157.218	-179.987	-179.9993	-179.999	-179.9636	-179.9806	180.0068	180.001	179.9884
D(3,4,21,1)	15.8286	0.0059	-0.0079	-0.0081	0.025	0.0199	0.0103	0.0184	0.0019
D(3,4,21,37)	169.4578	-180.005	-180.028	-180.017	179.9665	179.9706	-179.9954	179.9303	179.9589
D(5,4,21,1)	-173.453	-179.994	-180.006	-180.006	180.0086	180.0039	180.0018	179.9925	179.9952
D(5,4,21,37)	-19.8242	-0.0047	-0.0262	-0.0151	-0.0499	-0.0453	-0.0039	-0.0956	-0.0478
D(4,5,6,7)	-179.803	-180.008	-180.013	-180.003	-180.0046	-180.0048	180.004	-180.0045	-180.0001
D(4,5,6,22)	-1.9314	-0.0138	0.0041	0.0018	0.0162	0.0135	0.0018	0.0159	0.0018
D(27,5,6,7)	-13.145	-0.0036	-0.0105	-0.0036	-0.0071	-0.0076	0.0026	-0.0126	-0.0006
D(27,5,6,22)	164.7263	179.9907	-179.994	-179.999	180.0136	180.0106	-179.9995	180.0078	180.0013
D(5,6,7,8)	177.8267	179.9875	-179.992	-179.994	-179.9895	-179.9903	180.007	-179.9896	179.9938
D(5,6,7,26)	9.3207	-0.0151	0.0131	0.0066	0.0311	0.0256	0.0015	0.0254	-0.0089
D(22,6,7,8)	-0.3438	-0.0076	-0.0059	0.0018	-0.0072	-0.0059	0.0088	-0.0071	-0.0078
D(22,6,7,26)	-168.85	-180.01	-180.001	-179.998	-179.9866	-179.99	180.0034	-179.992	179.9895
D(5,6,22,9)	179.8569	-179.993	179.9913	-180.007	179.9932	179.9933	-180.0022	179.9933	-179.9914
D(7,6,22,9)	-1.9503	0.0026	0.0057	-0.0022	0.0113	0.0092	-0.004	0.0111	0.0103
D(6,7,8,9)	2.3774	0.0088	0.0037	-0.0007	0.0006	0.0005	-0.0095	0.0005	0.0024

D(6,7,8,25)	175.348 7	180.00 55	179.99 8	179.99 63	179.98 3	179.98 67	- 180.00 3	179.9885	- 179.98 84
D(26,7,8,9)	171.040 7	180.01 17	179.99 85	179.99 89	179.97 91	179.98 39	- 180.00 38	179.9849	- 179.99 48
D(26,7,8,25)	- 15.9881	0.0083	-0.0072	-0.0041	-0.0384	-0.0299	0.0027	-0.0272	0.0144
D(7,8,9,10)	179.886 2	- 180.00 5	- 180.00 7	- 180.00 3	- 179.99 47	- 179.99 6	180.00 5	- 179.9954	179.99 95
D(7,8,9,22)	-3.7215	-0.0079	-0.0003	-0.0007	0.0067	0.0055	0.0075	0.0067	0.0041
D(25,8,9,10)	6.9519	-0.0022	-0.0019	-0.0002	0.0222	0.0172	-0.0013	0.0162	-0.0093
D(25,8,9,22)	- 176.656	- 180.00 5	- 179.99 5	- 179.99 8	- 179.97 64	180.01 87	180.00 13	180.0182	179.99 53
D(8,9,10,11)	176.844 5	- 180.00 1	- 179.99 8	- 180.00 3	179.98 18	179.98 73	179.99 57	179.9803	179.99 4
D(8,9,10,36)	- 14.6534	0.0057	0.0113	0.0042	-0.0219	-0.0103	-0.0024	-0.0252	-0.0074
D(22,9,10,11)	0.9499	0.002	-0.0063	-0.006	-0.0198	-0.0144	-0.0073	-0.0221	-0.0112
D(22,9,10,36)	169.452	180.00 86	- 179.99 7	- 179.99 9	179.97 65	- 180.01 2	179.99 47	179.9725	179.98 74
D(8,9,22,6)	3.414	0.0029	-0.0034	0.0018	-0.0111	-0.0091	-0.0019	-0.0109	-0.0089
D(10,9,22,6)	179.904 2	180.00 02	- 179.99 6	180.00 43	- 180.00 97	- 180.00 75	180.00 08	- 180.0088	- 180.00 41
D(9,10,11,12)	-179.64	- 179.99 6	- 179.98 8	- 179.98 9	- 179.98 4	- 179.98 32	180.00 67	179.9928	179.97 94
D(9,10,11,23)	9.8022	0.0005	0.0121	0.0048	0.0042	0.0074	0.0006	-0.0006	-0.0052
D(36,10,11,1 2)	11.7673	-0.0025	0.0023	0.004	0.0197	0.0144	0.0048	-0.0018	-0.0192
D(36,10,11,2 3)	-158.79	179.99 38	180.00 26	179.99 74	- 179.99 2	- 179.99 5	- 180.00 14	180.0048	179.99 62
D(10,11,12,1 3)	- 176.389	180.01 52	- 180.00 8	- 180.00 6	179.98 1	179.98 05	- 179.99 09	- 180.0029	- 179.98 62
D(10,11,12,3 5)	- 24.1456	0.0035	0.0105	0.0041	-0.0071	-0.0102	0.0052	0.002	0.0123
D(23,11,12,1 3)	-4.5834	0.0183	-0.0083	-0.0008	-0.0093	-0.0117	0.0142	-0.0083	0.0011
D(23,11,12,3 5)	147.660 3	180.00 65	-179.99	-179.99	180.00 26	179.99 75	180.01 03	179.9966	- 180.00 04
D(10,11,23,1 4)	- 179.377	- 180.00 7	180.00 12	179.99 94	- 179.98 17	- 179.97 99	179.99 34	180.0012	179.97 95
D(10,11,23,3 8)	- 14.8462	0.0231	-0.0244	-0.0169	-0.0082	-0.0495	0.0061	-0.0912	-0.0153
D(12,11,23,1 4)	8.6818	-0.0104	0.0014	-0.0061	0.0085	0.0123	-0.0117	0.0067	-0.0077
D(12,11,23,3 8)	173.213	-179.98	179.97 58	179.97 76	179.98 2	179.94 27	- 179.99 9	179.9143	- 180.00 25
D(11,12,13,1 4)	-1.2538	-0.0189	0.0116	0.0068	0.0066	0.0069	-0.0113	0.0067	0.0053
D(11,12,13,3 4)	149.876 1	179.98 71	180.02 05	180.01 33	180.02 12	180.01 68	- 179.99 92	180.0136	179.99 62
D(35,12,13,1 4)	- 155.407	- 180.00 6	179.99 2	179.99 6	179.99 4	179.99 72	179.99 28	- 179.9984	- 179.99 31

D(35,12,13,34)	-4.2775	-0.0004	0.001	0.0025	0.0086	0.0071	0.0049	0.0085	-0.0022
D(12,13,14,15)	166.4468	-179.982	-179.991	-179.993	-180.0025	-179.9966	-179.9928	179.9879	179.9873
D(12,13,14,23)	6.605	0.0122	-0.0106	-0.0103	-0.0015	0.0004	0.0042	-0.0027	-0.0098
D(34,13,14,15)	18.2757	0.012	0.0002	0.0006	-0.0164	-0.006	-0.0043	-0.0186	-0.004
D(34,13,14,23)	-141.566	-179.993	179.9809	179.9835	179.9847	-180.009	-180.0073	-180.0092	-180.0011
D(13,14,15,16)	177.0895	-179.996	-180.018	-180.013	-180.0039	-180.0054	180.001	-179.9823	-179.9878
D(13,14,15,33)	13.804	-0.0069	-0.0273	-0.0187	-0.0056	-0.0084	-0.0044	0.0058	0.0071
D(23,14,15,16)	-25.7842	0.0105	0.0052	0.0075	-0.0052	-0.0018	0.0046	0.0063	0.0087
D(23,14,15,33)	170.9304	-180	-180.004	180.002	179.9931	179.9952	179.9992	-180.0056	-179.9964
D(13,14,23,11)	-9.4571	-0.0001	0.0053	0.01	-0.0047	-0.0082	0.0052	-0.0027	0.0108
D(13,14,23,38)	-174.366	179.9694	-179.969	-179.974	-179.9782	-179.9387	179.9925	-179.9104	180.0056
D(15,14,23,11)	-169.969	-180.006	-180.014	-180.007	-179.9963	-179.9888	180.0022	-179.9933	-179.9863
D(15,14,23,38)	25.1218	-0.036	0.0114	0.0092	0.0228	0.0583	-0.0105	0.0991	0.0085
D(14,15,16,17)	-161.205	179.983	179.9944	179.9987	180.0104	180.0014	-179.9984	-179.9908	-179.9956
D(14,15,16,24)	7.0577	-0.0232	0.0053	0.0049	0.0168	0.006	0.0076	0.0149	0.0015
D(33,15,16,17)	2.594	-0.0064	0.0034	0.0042	0.0121	0.0045	0.007	0.0211	0.0096
D(33,15,16,24)	170.8562	179.9874	-179.986	-179.99	-179.9815	-179.991	-179.987	-179.9733	-179.9934
D(15,16,17,18)	174.2586	180.0124	179.9981	179.9959	179.9996	180.0015	-180.0028	180.0023	180.0007
D(15,16,17,32)	2.5032	-0.0001	0.0014	0.0001	0.0056	0.0059	0.0013	0.0066	-0.0024
D(24,16,17,18)	4.3985	0.0178	-0.0113	-0.0094	-0.006	-0.0025	-0.008	-0.0027	0.0033
D(24,16,17,32)	-167.357	180.0053	179.992	179.9948	180	180.0018	-180.0039	180.0017	180.0003
D(15,16,24,19)	-174.92	-180.013	-179.998	-179.999	180.0009	179.9993	179.9981	179.9992	-180.0012
D(17,16,24,19)	-4.9233	-0.0182	0.0118	0.0061	0.0068	0.0035	0.0034	0.0043	-0.0039
D(16,17,18,19)	-2.0502	-0.0084	0.0055	0.0083	0.0025	0.0003	0.0087	-0.0002	-0.0012
D(16,17,18,31)	-176.923	-180.009	-179.995	-179.997	-179.9993	-180.0002	180.0039	-180.0008	-180.0007
D(32,17,18,19)	169.7637	180.0049	-179.998	-179.996	-180.0038	-180.0042	180.0044	-180.0047	-179.998
D(32,17,18,31)	-5.1094	0.004	0.0013	-0.0009	-0.0055	-0.0047	-0.0003	-0.0053	0.0025

D(17,18,19,20)	179.0754	180.0028	179.992	179.9937	179.9982	179.9974	-180.0064	179.9984	180.0017
D(17,18,19,24)	-0.9212	-0.0019	0.0012	-0.0051	0.0014	0.0017	-0.0071	0.0027	-0.0011
D(31,18,19,20)	-6.0659	0.0037	-0.0072	-0.0017	-0.0001	-0.0021	-0.0018	-0.001	0.0012
D(31,18,19,24)	173.9374	-180.001	180.002	179.9995	-179.9969	180.0022	-180.0025	180.0033	179.9984
D(18,19,20,1)	-170.068	-179.989	179.9993	179.9946	179.9858	179.988	-180.0057	179.9865	-179.9997
D(18,19,20,30)	2.1392	0.0069	0.0077	-0.0015	-0.0121	-0.0098	-0.0065	-0.0037	0.0016
D(24,19,20,1)	9.9284	0.0164	-0.0116	-0.0069	-0.0179	-0.017	-0.0049	-0.0186	0.0036
D(24,19,20,30)	-177.865	180.0125	179.9969	179.997	179.9841	179.9851	-180.0057	-180.0087	-179.9952
D(18,19,24,16)	3.6752	0.0126	-0.0082	-0.0008	-0.0051	-0.0032	0.002	-0.0043	0.0031
D(20,19,24,16)	-176.321	180.0078	180.0012	180.0004	179.9982	180.0012	180.0013	180.0001	180.0003

9. Data Hasil Uji Anova SPSS

Descriptives

panjang ikatan

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
					Lower Bound	Upper Bound		
sto-3g	42	2.270066	1.8425022	.2843043	1.695902	2.844230	.0000	5.7628
3-21g	42	1.806518	.9794449	.1511316	1.501302	2.111735	.1383	3.4623
6-31g	42	1.605933	.9533047	.1470981	1.308863	1.903004	.0149	3.3705
6-31g(d,p)	42	1.779923	1.2781543	.1972235	1.381622	2.178224	.3731	4.1802
6-31g++(d)	42	1.723221	1.2527782	.1933079	1.332828	2.113614	.1493	4.0183
6-311+g	42	1.685838	.9704766	.1497478	1.383416	1.988260	.0746	3.4821
6-311++g(df,pd)	42	1.847241	1.2886273	.1988395	1.445676	2.248806	.2683	4.4157
6-311++g(2df,2pd)	42	1.918244	1.3057425	.2014804	1.511346	2.325142	.2900	4.5408
Total	336	1.829623	1.2646412	.0689918	1.693911	1.965335	.0000	5.7628

Test of Homogeneity of Variances

panjang ikatan

Levene Statistic	df1	df2	Sig.
9.869	7	328	.000

ANOVA

panjang ikatan

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	12.062	7	1.723	1.079	.376
Within Groups	523.709	328	1.597		
Total	535.771	335			

Post Hoc Test

Duncan^a

basis set	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
6-31g	42	1.605933	
6-311+g	42	1.685838	1.685838
6-31g++(d)	42	1.723221	1.723221
6-31g(d,p)	42	1.779923	1.779923
3-21g	42	1.806518	1.806518
6-311++g(df,pd)	42	1.847241	1.847241
6-311++g(2df,2pd)	42	1.918244	1.918244
sto-3g	42		2.270066
Sig.		.340	.068

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 42.000.