SKRIPSI

Oleh : ALFIAN GHANA KUSUMA NIM. 15630081



PROGRAM STUDI KIMIA FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM MALANG 2021

SKRIPSI

Oleh : ALFIAN GHANA KUSUMA NIM. 15630081

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

PROGRAM STUDI KIMIA FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM MALANG 2021

SKRIPSI

Oleh : ALFIAN GHANA KUSUMA NIM. 15630081

Telah disetujui oleh:

Pembimbing I

Pembimbing II

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

Dr. M. Mukhlis Fahruddin, M.S.I NIPT. 20140201409

Mengetahui, Ketua Program Studi

Rachmayati Ningsih,M.Si NIP. 19810811 200801 2 010

SKRIPSI

Oleh : ALFIAN GHANA KUSUMA NIM. 15630081

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si) Tanggal : 22 Desember 2021

Telah disetujui oleh :

Penguji Utama	: Dr. Anton Prasetyo, M.Si	CERP Reterys
Ketua Penguii	Rif'atul Mahmudah. M.Si	$(\mathcal{A}\mathcal{O})$
	NIDT. 19830125 201608 01 2 068	
Sekertaris Penguji	: Himmatul Baroroh, M.Si NIP. 19750730 200312 2 001	()
Anggota Penguji	: Dr. M. Mukhlis Fahruddin, M.S.I NIPT. 20140201409	(

Mengetahui, Ketua Program Studi

Rachmawaa Ningsih, M.Si NIP. 19810811 200801 2 010

PERNYATAAN ORISINALITAS PENELITIAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama	: Alfian Ghana Kusuma
NIM	: 15630081
Jurusan	: Kimia
Fakultas	: Sains dan Teknologi
Judul Penelitian	: "Struktur Geometri dan Profil Permukaan Energi Potensial
	Porfirin Keadaan Dasar dan Tereksitasi Radikal (+1"

Menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa skripsi ini merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya, kecuali dengan mencantumkan sumber kutipan pada daftar pustaka, maka saya bersedia mempertanggungjawabkannya sesuai peraturan yang berlaku.

> Malang, 21 Desember 2021 Yang membuat pernyataan

548743

Alfian Ghana Kusuma NIM. 15630081

iv

HALAMAN PERSEMBAHAN

Puji dan rasa syukur akan rahmat serta kasih-**Mu** ya **Allah** yang tak akan pernah berhenti

Saya persembahkan karya saya untuk

Ibu dan Keluarga besar

yang senantiasa mendukung dan mendo'akan penulis dalam setiap waktu dan tempat.

Sahabat dan teman-teman yang aku sayangi

serta orang-orang yang mengharapkan dan mendo'akan kelulusan penulis

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum Warrahmatullahi Wabarakatuh,

Segala puji kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat serta hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan hasil penelitian ini dengan judul "**Struktur Geometri dan Profil Permukaan Energi Potensial Porfirin Keadaan Dasar dan Tereksitasi Radikal** (+1)". Shalawat serta salam semoga selalu tercurahkan kepada junjungan kita Nabi besar Muhammad SAW yang telah membimbing kita dari zaman kegelapan menuju jalan kebaikan yaitu, agama Islam.

Penulisan proposal skripsi ini di susun guna melengkapi salah satu persyaratan guna memperoleh gelar strata satu (S-1) Kimia (S.Si) Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Penulis sadar, bahwa penyusunan proposal skripsi ini masih banyak memiliki kekurangan dan tidak akan berhasil tanpa adanya bimbingan dan arahan baik secara materiil maupun non materiil dari berbagai pihak.

Pada kesempatan kali ini, dengan hormat dan penuh rasa terima kasih penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak yang yang telah memberikan motivasi dan bimbingan, mereka adalah:

- Prof. Dr. H. M. Zainuddin, M.A. selaku Rektor Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang dan seluruh pembantu rektor yang telah menyediakan fasilitas di Universitas Islam Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Ibu Dr. Sri Harini, M.Si., selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.

vi

- Ibu Rachmawati Ningsih, M.Si selaku Ketua Program Studi Kimia, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- 4. Ibu Himmatul Baroroh, M.Si., selaku dosen pembimbing 1 skripsi yang telah sabar memberikan pelayanan, bimbingan, motivasi terhadap proses pembuatan skripsi.
- Bapak Dr. M. Mukhlis Fahruddin, M.Si., selaku dosen pembimbing 2 skripsi yang telah sabar memberikan pelayanan, bimbingan, motivasi terhadap proses pembuatan skripsi.
- Seluruh staf dan dosen Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberikan pengetahuan, kritikan dan saran sehingga penulis menjadi pribadi yang lebih baik.
- 7. Terima kasih kepada orang tua saya, yang telah meluangkan waktu sehari-hari untuk memberikan dorongan berupa motivasi dan semangat serta mendidik dengan penuh kesabaran sehingga ananda menjadi orang yang tegas, berprinsip dan mandiri.
- Sahabat saya Nur Muhammad Izzudin dan Ikke Yolanda telah mendengarkan keluh-kesah penulis dengan sabar dan teliti, serta membantu penulis dalam mempercepat penulisan.
- 9. Teman-teman penelitian bidang komputasi, mas Kamal, Vyna Achla, mbak Aisy yang telah membantu penulis dalam penelitian dengan sabar.
- Seluruh mahasiswa Program Studi Kimia angkatan 2015, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- 11. Segenap civitas akademik Program Studi Kimia yang terlibat secara langsung maupun tidak langsung yang tidak bisa di sebutkan satu persatu.

Akhirnya dengan segala kerendahan hati, penulis menyadari bahwa penulisan laporan hasil penelitian ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh itu penulis mengharapkan kritik yang konstruktif demi kesempurnaan penulisan skripsi yang akan datang. Penulis berharap, semoga penulisan proposal skripsi ini dapat bermanfaat dengan baik bagi semua pihak. *Amin ya robbal alamin*.

Wassalamualaikum Warrahmatullahi Wabarakatuh.

Malang, 12 November 2021

Penulis,

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
LEMBAR PERSETUJUAN	iii
PERNYATAAN ORISINALITAS PENELITIAN	iv
HALAMAN PERSEMBAHAN	V
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRANN	xiii
ABSTRAK	xiv
ABSTRACT	XV
ملخص البحث	xvi

BAB I PENDAHULUAN

1.1	Latar Belakang	1
1.2	Rumusan Masalah	8
1.3	Tujuan	8
1.4	Batasan Masalah	8
1.5	Manfaat Penelitian	8

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1	Integ	grasi Islam dan Sains	9
2.2	Hidr	okarbon dan Porfirin	. 9
2.3	DSS	С	15
	2.3.1	Karakteristik Dye	. 17
	2.3.2	Berbagai Penelitian Porfirin	20
2.4	Phot	oluminescence	21
	2.4.2	Fluoresensi dan fosforesensi	24
2.5	Pote	ntial Energy Surface (PES)	16
2.6	Con	cal Intersection	19
	2.6.1	Berdasarkan Topografi	24
2.7	Peng	hitungan Rentang Vibrasi	32
2.8	Pend	ekatan dalam PES	36
	2.8.1	Pendekatan Teori Hartree-Fock	38
	2.8.2	Pendekatan Teori Ab Inito	40
	2.8.3	Teori RHF dan UHF	41
2.9	Phot	ochemistry Reaction Funnel	42

BAB III METODE PENELITIAN

3.1	Waktu dan Tempat Penelitian	44
-----	-----------------------------	----

3.2	Alat		44
3.3	Baha	n	45
3.4	Taha	pan Penelitian	45
3.5	Lang	kah Kerja	45
	3.5.1	Penentuan Rentang Vibrasi Wajar Ikatan Molekul	46
	3.5.2	Penentuan Struktur Geometri Molekul Porfirin Tereksitasi	48
	3.5.3	Karakterisasi dan penentuan Band gap dengan UV-Vis DRS	49
	3.5.4	Pembangunan Variasi Struktur Molekul untuk Memplotkan	
		Potential Energy Surface (PES) Porfirin	49
3.6	Anali	isis integrasi Islam dan Sains	49

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

	4.1	Perhi	tungan Rentang Vibrasi Wajar Ikatan Molekul	50
		4.1.1	Perubahan Panjang Ikatan Wajar dalam Vibrasi	50
		4.1.2	Perubahan Sudut Ikatan dan Sudut Torsi Ikatan Wajar dalam	
			Vibrasi	54
	4.2	Pener	ntuan Geometri Porfirin Tereksitasi	55
	4.3	Poten	tial Energy Surface (PES) Porfirin	66
		4.3.1	Perhitungan Titik-PES Porfirin Keadaan Dasar dan Tereksitasi	
			Radikal +1	67
		4.3.2	Analisa Pelebaran PES Porfirin Keadaan Dasar dan Tereksitasi	
			Radikal (+1)	70
		4.3.3	PES Porfirin Keadaan Dasar, Keadaan Tereksitasi Radikal +1	
			dan Energi Eksitasi	73
	4.4	Panda	angan Islam terhadap teknologi ramah lingkungan	76
BA	B V	PENU	TUP	
	5.1	Kesir	npulan	79
	5.2	Saran	۱	80
DA	FТА	R PUS	STAKA	81
LA	MPI	RAN.	· · · · · · · · · · · · ·	84

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur porfirin	15
Gambar 2.2	Penomoran porfirin	15
Gambar 2.3	Mekanisme kerja DSSC	19
Gambar 2.4	Diagram <i>Perrin–Jablonski</i> , menunjukkan tingkat energi elektronik	
	dan masing-masing transisi elektronik	24
Gambar 2.5	(a) Tahapan awal Photoluminescene, (b) Tahapan	
	fosforesensi	26
Gambar 2.6	Profil PES dari tabrakan atom H dengan molekul	
	Н2	27
Gambar 2.7	Profil PES	28
Gambar 2.8	Grafik dari Seam Conincal intersection	31
Gambar 2.9	(a) tipe terowongan non-adiabatik (b) tipe perpotongan kurva	
	energi potensial Landau-Zener	31
Gambar 2.10	Tampilan skema (a) <i>Conical intersection</i> (b) persilangan seam (c)	
	Tipe Renner-Teller (glancing intersection)	32
Gambar 4.1	Perubahan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi	
	radikal +1. (A) Perubahan panjang ikatan. (B) Perubahan sudut	
	ikatan (C) Perubahan sudut torsi ikatan	59
Gambar 4.2	Perubahan geometri porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 ke	07
Guillour 1.2	keadaan tereksitasi ± 2 (A) Perubahan panjang ikatan (B)	
	Perubahan sudut ikatan (C) Perubahan sudut torsi ikatan	62
Gambar 4 3	Perubahan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi	02
Gambar 4.5	± 2 (A) Perubahan panjang ikatan (B) Perubahan sudut ikatan (C)	
	Perubahan sudut torsi ikatan	65
Gambar A A	PES perubahaan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan	05
Gambar 4.4	tereksitasi dengan muatan 0 (a) Perspektif dari atas (b) perspektif	
	dari samping (c) PES arah energi menuju terendahnya	68
Gambar 4.5	DES perubahaan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan	00
Gainbar 4.5	tereksitasi dengan muatan ± 1 (a) Perspektif dari atas (b) perspektif	
	dari samping (c) PES arah energi menuju terendahnya	60
Gambar 4.6	DES palabaran perubahaan geometri porfirin kaadaan dasar ka	0)
Gainbai 4.0	r = 1 ES percoaran perubahaan geometri portirin keauaan uasar ke keadaan tereksitasi dengan muatan 0 (a) Perspectif dari atas (b)	
	perspektif deri semping (a) DES ereb energi menuju terendebnye	71
Combor 17	DES palaharan naruhahaan gaomatri parfirin kaadaan dagar ka	/1
Gallibal 4.7	kaadaan taraksitasi dangan muatan +1 (a) Darapaktif dari atas (b)	
	Readaan tereksitasi dengan indatan ± 1 . (a) Perspektit dari atas (b)	70
Combon 4.9	DES perfizie techodor due beedeen Crefik DES beweh	12
Gambar 4.8	PES portirin ternadap dua keadaan. Grafik PES bawan	
	menunjukan PES portirin keadaan dasar. Grafik PES atas	74
Caral 4.0	menunjukan Portirin keadaan tereksitasi radikal +1	/4
Gambar 4.9	PES portirin ternadap dua keadaan dalam grafik 2 dimensi dengan	
	perubahan geometri secara simetris	15

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Berbagai penelitian DSSC dengan sensitizer berbasis porfirin	11
Tabel 2.2	Konstanta gaya (f) pada beberapa vibrasi regangan untuk ikatan	
	kovalen	17
Tabel 2.3	Konstanta gaya (f) pada vibrasi sudut dan vibrasi torsi untuk ikatan	
	kovalen	24
Tabel 2.4	Nilai IR pada berbagai mode vibrasi	25
Tabel 4.1	Tabel perhitungan nilai energi dan panjang ikatan	34
Tabel 4.2	Database panjang ikatan secara eksperimen dari	
	ccbdb.nist.gov	37
Tabel 4.3	Perhitungan persen vibrasi pada gugus fungsi di panjang gelombang	
	tertentu	42
Tabel 4.4	Perhitungan perubahan sudut ikatan dan sudut torsi	43
Tabel 4.5	Selisih panjang ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan	
	keadaan tereksitasi radikal +1	45
Tabel 4.6	Selisih sudut ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan	
	tereksitasi radikal +1	46
Tabel 4.7	Selisih sudut torsi ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan	
	keadaan tereksitasi radikal +1	34
Tabel 4.8	Selisih panjang ikatan porfirin antara keadaan tereksitasi radikal +1	
	dengan keadaan tereksitasi +2	37
Tabel 4.9	Selisih sudut ikatan porfirin antara keadaan tereksitasi radikal +1	
	dengan keadaan tereksitasi +2	42
Tabel 4.10	Perhitungan perubahan sudut ikatan dan sudut torsi	43
Tabel 4.11	Selisih panjang ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan	
	tereksitasi +2	45
Tabel 4.12	Selisih sudut ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan	
	tereksitasi +2	46
Tabel 4.13	Selisih sudut torsi ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan	
	keadaan tereksitasi +2	46
Tabel 4.14	Variasi perubahan panjang ikatan	34
Tabel 4.15	Variasi perubahan panjang ikatan	37

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Diagram Alir Penentuan rentang vibrasi yang terjadi pada suatu
	senyawa/ molekul
Lampiran 2	Penurunan Rumus dan Perhitungan perubahan panjang 89
Lampiran 3	Data Energi Porfirin
Lampiran 4	Data Geometri Molekul Porfirin
Lampiran 5	Contoh File Input Guassian untuk Optimasi Porfirin105
Lampiran 6	Contoh File Output Guassian untuk Optimasi Porfirin106
Lampiran 7	Contoh File Input Guassian untuk Perhitungan Koordinat-
	koordinat Energi PES107
Lampiran 8	Contoh File Output Guassian untuk Perhitungan Koordinat-
	koordinat Energi PES 108

ABSTRAK

Kusuma, A. G. 2021 **Struktur Geometri dan Profil Permukaan Energi Potensial Porfirin Keadaan Dasar dan Tereksitasi Radikal** (+1). Pembimbing I: Himmatul Barroroh, M.Si; Pembimbing II: Dr. M. Mukhlis Fahruddin, M.S.I **Kata Kunci**: DSSCs, Porfirin, Potential Energy Surface, *Conical Intersection*, Corong Fotokimia.

Panel surya/sel surya sebagai salah satu energi alternatif untuk menggantikan pemakaian bahan bakar fosil sebagai produksi energi. Sel surya pada saat ini sudah mencapai generasi ketiganya. Salah satu cabang dari generasi ketiga ini adalah DSSC. DSSC menggunakan sensitisasi pewarna (*dye sensitizer*) dalam penangkapan energi matahari. Salah satu *dye*/pewarna ini adalah porfirin. Peta energi potensial permukaan dari struktur porfirin yang mengalami eksitasi dalam panel surya belum banyak terpetakan. Saat porfirin ini mengalami eksitasi, ia akan mengalami perubahan struktur geometri.

Penelitian yang dilakukan penulis adalah melakukan pemetaan energi potensial permukaan dari struktur geometri porfirin yang mengalami eksitasi dilanjutkan dengan penentuan adanya *conical intersection* yang terjadi antara porfirin keadaan dasar (ground state) dengan keadaan tereksitasi (*excited state*). Pemetaan ini dilakukan dengan cara menghitung energi pada setiap perubahan struktur geomteri porfirin yang terjadi setelah dilakukan optimasi. Struktur geometri yang dioptimasi ini menggunakan level teori HF/6-31G(d,p). Plot *Potential Energi Surface* (PES) porfirin keadaan dasar dan keadaan tereksitasi radikal +1 dibentuk dari 10 (sepuluh) variasi pada panjang ikatan. Perhitungan titik-titik energi PES menggunakan level teori UHF/6-31G(d,p).

Dari penelitian ini, diketahui bahwa porfirin mengalami perubahan geometri ketika mengalami eksitasi dari kedaan dasar menuju ke keadaan tereksitasi. Perubahan geometri yang dominan adalah perubahan panjang ikatan pada beberapa ikatan C-C kerangka utama porfirin. Informasi yang didapat dari PES porfirin keadaan dasar dan keadaan tereksitasi radikal +1 adalah bahwa energi gap eksitasi porfirin adalah 4,94 eV. Tidak terdapat conical intersection antara PES porfirin keadaan dasar dan keadaan tereksitasi radikal +1, hal ini menunjukkan bahwa tidak mungkin terjadi proses radiationless decay dari porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 menuju keadaan dasarnya kembali.

ABSTRACT

Kusuma, A. G. 2021 Geometric Structure and Profile of Potential Energy Surface of Porphyrin Ground State and Radically Excited (+1). Supervisor I: Himmatul Barroroh, M.Si; supervisor II: Dr. M. Mukhlis Fahruddin, M.S.I Keywords: DSSCs, Porphyrin, Potential Energy Surface, Conical Intersection, Photochemistry Reaction Funnel.

Solar panel as alternative energy to replace the use of fossil fuels as energy production. Solar cells have now reached their third generation. One of the branches of this third generation is DSSC. DSSC uses a dye sensitizer to capture solar energy. One of these dyes is porphyrin. The surface potential energy map of the excitable porphyrin structure in solar panels has not been widely mapped. When this porphyrin experiences excitation, it will go through a change in the geometric structure.

The research conducted by the author is to map the potential energy surface of the geometrical structure of the excited porphyrin followed by determining the presence of a conical intersection that occurs between the ground state porphyrin and the excited state. This mapping is carried out by calculating the energy for each change in the porphyrin geometric structure that occurs after optimization. This optimized geometric structure uses the HF/6-31G(d, p) theory level. Potential Energy Surface (PES) plots the ground state and radical excited +1 state porphyrins are formed by ten (10) changes in bond length. The calculation of PES points are uses the theoretical level of UHF/6-31G(d,p).

It can be from this study that the porphyrin undergoes geometrical changes when it is excited from the ground state to the excited state. The main geometric change is the change in the bond length of some of the C-C bonds of the main porphyrin skeleton. The information obtained from the ground state and the radical excited +1 State PES porphyrin is excited with an energy gap is 4.94 eV. There is no conical intersection between the ground state and the radical excited +1 state. This is indicating that radiationless decay is not possible from +1 radical excited state porphyrins to their ground state again.

ملخص البحث

كوسوما، أ. ك. 2021. هيكل الهندسة و صورة سطح الدّيناميكيّة القويّة فورفيرين حال الأساس و تيريكسيتاسي المتطرّفة (+1). المشرفة الأولى: همّة البرّرة، M.Si؛ المشرف الثاني: الدكتور محمّد مخلص فحرالدين، M.S.I.

الكلمات الرئيسيّة: DSSCs، فورفيرين، Conical Intersection Potential Energy Surface، تشورونج فوتوكيمياء.

كان اللوح الشمسيّ أو الخليّة الشمسيّة هو احدي الديناميكيّات البديلة لتبديل استعمال محروقات المستحاث كإنتاج الديناميكيّة. وصلت الخليّة الشمسيّة إلى المرحلة القّالثة. و أحد الفروع من المرحلة القّالثة هو DSSC. يستعمل DSSC سينسيتيساسي اللّون (dye sensitizer) في احتلال ديناميكيّة الشمس. وأحد الألوان هو فورفيرين. وتمرّس خريطة الدّيناميكيّة القويّة السّطحيّة من هيكل فورفيرين ايكسيتاسي في اللّوح الشمسيّ غير مدونة على الخريطة. و حين يمرّس فورفيرين ايكسيتاسي، سيمرّس تغيير هيكل الهندسة.

و تعمل الباحثة هذا البحث هو أداء تخطيط الدّيناميكيّة القويّة السّطحيّة من هيكل الهندسة فورفيرين الّذي يمرّس ايكسيتاسي و يُستمرّ بتعيين وجود conical intersection الّذي يقع بين فورفيرين الحال السّطحيّ (ground state) بحال ايكسيتاسي (excited state). و يُعمل هذا التخطيط بطريقة حساب الدّيناميكيّة في كلّ تغيير هيكل الهندسة فورفيرين الّذي يقع بعد أداء الأمثل. و هيكل الهندسة الّذي يُمثل باستعمال الدّرجة النّظريّة (HF/6-31G(d,p). وعقدة Potential و هيكل الهندسة الّذي يُمثل باستعمال الدّرجة النّظريّة (HF/6-31G(d,p). وعقدة UHF/6-و عشرة أنواع في طويل الرّابط. و حساب نقط الدّيناميكيّة و حال ايكسيتاسي المتطرّخة (+1) يُشكّل من عشرة أنواع في طويل الرّابط. و حساب نقط الدّيناميكيّة 200 متعمل الدّرجة النّظريّة (200 31G(d,p).

و يُعرف هذا البحث أنّ فورفيرين يمرّس تغيير الهندسة حين تمريس ايكسيتاسي من الحال الستطحيّ إلى حال ايكسيتاسي. و تغيير الهندسة الغالبة هو تغيير طويل الرّابط في بعض رابطة -C C الإطار الأوّل فورفيرين. و يُنال الخبر من PES فورفيرين الحال الستطحيّ و حال ايكسيتاسي المتطرّفة +1 و هو أنّ ديناميكيّة كاف ايكسيتاسي فورفيرين هو 49 4,94. و لا يوجد conical المتطرّفة +1 و هو أنّ ديناميكيّة كاف ايكسيتاسي فورفيرين هو ev و 4,94 و لا يوجد intersection بين PES فورفيرين الحال الستطحيّ و حال ايكسيتاسي المتطرّفة +1، و يدلّ هذا الحال أنّ المستحيل يقع عمليّة yec deca من فورفيرين حال ايكسيتاسي المتطرّفة +1 إلى الحال السيّطحيّ مرّة أخرى.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Kebutuhan akan energi secara global terus meningkat. Konsumsi energi global sendiri akan mengalami peningkatan 53% dari tahun 2010 sampai 2035. Peningkatan energi ini dikarenakan bukan hanya pertumbuhan ekonomi dan peningkatan popoulasi pada negara-negara berkembang tetapi juga negara berkembang seperti China dan India. Data dari tahun 2005, bahan bakar fosil menjadi penyedia energi yang dominan dengan memasok 80% dari konsumsi energi secara global, dimana 34,3% dari minyak, 20,9% dari gas alam dan 25,1% dari batubara (Wu, dkk., 2015). Sekitar 17% dari energi yang diproduksi di seluruh dunia saat ini digunakan sebagai listrik sedangkan sisanya digunakan dengan cara lain, sebagai bahan bakar atau sebagai bahan baku untuk produksi barang-barang konsumen (seperti bahan plastik, pupuk, produk farmasi, dll.). Penggunaan energi fosil secara berlebihan menyebabkan berbagai masalah lingkungan seperti pertumbuhan emisi CO₂ yang cepat, pemanasan global serta menipisnya sumber daya tersebut (Wu, dkk., 2015). Hal ini mendorong para peneliti untuk mencari energi terbarukan dalam memproduksi kebutuhan energi global ini.

Di antara berbagai sumber energi terbarukan, energi matahari telah ditemukan sebagai sumber alternatif terbaik, karena bersih, ramah lingkungan, dan mengubah energi matahari menjadi energi listrik menggunakan efek fotovoltaik. Dari total energi matahari sebesar 1.7×10^5 TW yang "menghantam" permukaan bumi, jika

hanya 600 TW yang dapat diambil secara praktis dan teknologi surya hanya memiliki efisiensi 10%, maka masih bisa mendapatkan energi matahari sebesar 60 TW (Lau & Soroush, 2019). Energi ini jauh melebihi proyeksi permintaan bahkan jauh di masa mendatang. Pemanfaatan energi ini dengan menggunakan panel surya, teknologi pada sel surya hingga saat ini sudah mencapai 3 (tiga) generasi. Generasi pertama adalah teknologi yang sudah mapan seperti silikon kristal. Generasi kedua termasuk teknologi film tipis yang baru saja memasuki pasar, sedangkan generasi ketiga mencakup teknologi masa depan yang belum dikomersialkan (Hagfeldt, dkk., 2013). Salah satu klasifikasi dari generasi ketiga di sel surya adalah *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC).

DSSC memiliki beberapa komponen agar dapat menjalankan mekanisme sel suryanya. Tahapan awalnya berupa tereksitasinya senyawa *dye*/ pewarna oleh foton, kejadian ini dinamakan dengan fotoeksitasi. Efisiensi dari DSSC dapat terhambat oleh sejumlah proses rekombinasi muatan yang terjadi di panel. Rekombinasi yang terjadi bertujuan untuk menyeimbangkan elektrokimia yang ada di panel surya, hal ini tidak diinginkan karena elektron tidak dapat bekerja di sirkuit eksternal. Rekombinasi yang terjadi di panel dapat dicegah oleh mediator redoks karena laju regenerasi yang relatif cepat (terhadap kation dye) yaitu 1-10 mikrodetik, apabila dibandingkan dengan waktu yang dibutuhkan untuk rekombinasi antara kation dye dengan semikonduktor yang sekitar 100 mikrodetik sampai 1 milidetik.

Salah satu *dye* yang dapat digunakan dalam DSSC adalah porfirin. Porfirin ini merupakan salah satu senyawa alam yang dapat digunakan dalam DSSC karena memiliki kemampuan menangkap energi dari matahari, memiliki kelebihan dalam hal prosedur sintesis yang relatif sederhana, berbiaya rendah, koefisien penyerapan molar tinggi dan efisiensi konversi energi yang baik (Arkan & Izadyar, 2017). Porfirin ini merupakan kerangka utama dari klorofil yang memiliki peran sebagai penangkap energi dari matahari untuk berfotosintesis, dua area pita serapan elektonik yang rentangnya dari 400-700 nm. Serapan elektronik pertama adalah pita kuat yang berada di sekitaran 400 nm yang disebut pita *Soret*. Serapan elektronik kedua adalah pita lemah yang berkisaran 500-700 nm yang disebut pita Q (Roy, dkk., 2017). Senyawa ini memiliki karakteristik berupa penyerapan energi yang kuat di daerah biru, tetapi lemah pada daerah hijau sampai merah (Stromberg, dkk., 2007). Porfirin dapat ditemukan dalam hemoglobin yang digunakan sebagai transportasi oksigen, struktur vitamin B12, sitokrom pada aktivasi oksigen, dan pada klorofil pada proses fotosintesis.

Klorofil yang paling banyak ditemukan adalah klorofil-a dan klorofil-b dengan rasio yang ditemukan dalam tanaman 3:1. Perbedaan diantara kedua klorofil ini terletak pada residu metilnya yang mempengaruhi penyerapan cahaya yang terjadi. Senyawa penyerap bebas disebut kromofor dan kompleks kromofor-protein disebut pigmen. Ketika foton dengan panjang gelombong tertentu mengenai molekul kromofor dari klorofil, maka menghasilkan keadaan tereksitasi dari molekul kromofor tersebut. Molekul klorofil (kompleks kromofor-protein) yang kembali dari keadaan tereksitasi singlet ke keadaan dasar dapat dilakukan dengan 5 cara, yaitu; 1. *Chemical work* 2. Fluoresensi 3. Perubahan energi menjadi panas sepenuhnya 4. Melepaskan sebagian energi eksitasi sebagiannya sebagai panas 5. Digabung dengan eksitasi molekul kromofor tetangga Peran penting porfirin ini telah disebutkan pada Al-Qur'an pada tanda-tanda tumbuhan dalam Surah Al-An'am ayat 99: وَهُوَ الَّذِيَّ أَنْزَلَ مِنَ السَّمَآءِ مَآءً فَاَحْرَجْنَا بِه نَبَاتَ كُلِّ شَيْءٍ فَاحْرَجْنَا مِنْهُ حَضِرًا تُخْرِجُ مِنْهُ حَبَّا مُتَرَاكِبًأْ وَمِنَ النَّحْلِ مِنْ طَلْعِهَا قِنْوَانٌ دَانِيَةٌ وَجَنَّتٍ مِّنْ اَعْنَابٍ وَّالزَّيْتُوْنَ وَالرُّمَّانَ مُشْتَبِهًا وَّغَيْرَ مُتَشَابِهٍ انْظُرُوْا اللي تَمَرِه اِذَا اَثْمَرَ وَيَنْعِه إِنَّ فِيْ ذٰلِكُمْ لَايَتٍ لِقَوْمٍ يُؤْمِنُوْنَ – ٩٩

Terjemahan:"Dan Dialah yang menurunkan air 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 kurma, mengurai tangkai-tangkai yang menjulai, dan kebun-kebun anggur, dan (Kami keluarkan pula) zaitun dan delima yang serupa dan yang tidak serupa. Perhatikanlah buahnya pada waktu berbuah, dan menjadi masak. Sungguh, pada yang demikian itu ada tanda-tanda (kekuasaan Allah) bagi orang-orang yang beriman."

Dalam Tafsir Ilmi yang diterbitkan oleh Lajnah Pentashihan Mushaf Al-Qur'an, disebutkan dalam Al-Qur'an menyebut "pabrik hijau" atau kloroplas itu dengan nama al-Khadir (مَضَرَر), jika diterjemahkan dalam bahasa Inggris menjadi green substance (Lajnah Pentashihan Mushaf Al-Qur'an, 2010). Sedangkan pada tafsir Al-Misbah, menyebutkan bahwa pada kitab al-Muntakhbab fi al-Tafsir berkomentar tentang ayat ini. Ayat ini menerangkan proses penciptaan buah dari tumbuh-tumbuhan melalui beberapa fase. Semua fase tersebut dibantu dengan cahaya matahari yang masuk melalui klorofil yang umumnya ada di bagian pohon berwarna hijau, terutamanya di daun. Daun ibaratkan pabrik yang mengolah komposisi zat-zat anorganik menjadi organik yang kemudian didistribusikan ke bagian-bagian lain, termasuk biji dan buah (Shihab, 2005). Sebagaimana kita ketahui bahwa didalam kloroplas ini terdapat klorofil yang menjadi bahasan penelitian kali ini. "Pabrik hijau" inilah yang merubah dan menyimpan energi matahari pada tumbuhan.

Porfirin pada sistem panel surya ketika terkena foton dari sinar matahari akan mengalami eksitasi (fotoeksitasi) yang dilakukan oleh dye kemudian porfirin menyalurkan elektron yang tereksitasi ke pita konduksi dari semikonduktor, kejadian ini menghasilkan jenis dye (porfirin) yang teroksidasi, elektron yang berada pita konduksi kemudian melewati muatan luar menuju ke katoda. Di katoda elektron melakukan reduksi di jenis larutan mediator redoks yang awalnya dalam keadaan oksidasi. Sedangkan molekul dye yang berada dalam keadaan teroksidasi melakukan regenerasi mengikuti difusi transfer massa dari larutan redoks mediatorreduksi, dari katoda ke photoanode yang menyelesaikan siklus DSSC (Hagfeldt, dkk., 2013). Pada porfirin sendiri memiliki dua keadaan oksidasinya, yaitu radikal kation dan dikation (Giraudeau, dkk., 1979). Dengan mengetahui nilai oksidasi porfirin, bisa menentukan jalur transisi geometri adiabatik yang diperlukan porfirin saat melakukan eksitasi. Keadaan inilah yang akan dicari profil energinya. Pencarian ini didasari dari penelitian Tran (2017) mengenai pengaruh dari perubahan struktur (terutama perubahan sudut dihedral dan konjugasi antar- π) terhadap nilai oksidasi pada porfirin (Tran, dkk., 2017). Perubahan struktur pada porfirin di setiap keadaanya diamati melalui data hasil optimasi yang kemudian dibandingkan dengan data IR, jika perubahan struktur melebihi dari data panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut dihedral dari data IR maka struktur tersebut merupakan struktur baru. Perubahan struktur ini terjadi karena molekul mendapatkan energi eksternal. Pada saat molekul mendapatkan energi eksternal ia akan mengalami vibrasi antar inti atomnya yang lebih besar, dimana di titik tertentu mampu berpindah ke keadaan elektronik yang lebih tinggi (keadaan tereksitasi) pada saat mengabsorpsi energi itu. Setiap keadaan elektronik (dasar maupun

tereksitasi) memiliki transisi vibrasi, dimana molekul ini mengalami transisi vibrasi menuju ke keadaan yang lebih stabil. Transisi vibrasi ini dapat dideteksi melalui perubahan energi vibrasinya. Energi vibrasi ini didapatkan dari vibrasi/ perubahan pada jarak atau sudut yang terjadi pada ikatan antar atom dan memiliki energi vibrasi yang spesifik. Jenis vibrasi yang terjadi dapat diketahui melalui FTIR dengan satuan cm⁻¹. Data dari FTIR dapat dikonversikan menjadi data panjang atau sudut untuk mengetahui rentang vibrasi yang terjadi di ikatan atom tersebut. Data yang telah dikonversikan menjadi penentu apakah suatu molekul telah mengalami perubahan geometri atau belum. Penentuan ini dengan cara membandingkan data jarak atau sudut gemotri suatu molekul dengan data rentang vibrasi FTIR dengan ikatan atom yang serupa, apabila geometri molekul ini melebihi data rentang vibrasi FTIR, maka dikatakan geometri tersebut merupakan geometri baru. Selain menggunakan FTIR digunakan juga data panjang jarak atau dari database penelitian.Setelah didapat kepastian geometri dilakukan pembuatan profil energi molekul berdasarkan jarak atau sudut antar atom yang telah melebihi data rentang vibrasi FTIR. Profil energi pada porfirin dapat diketahui dengan menggunakan Potential Energy Surface (PES). PES adalah suatu fungsi posisi relative pada semua atom yang melakukan sebuah reaksi. PES ini dapat dibangun dari data eksperimen dan juga dari data perhitungan kimia kuantum (Atkins & De Paula, 2010).

PES akan mengalami degenerasi apabila molekul mengalami distorsi geometri saat keadaan ekstrim. Jika degenerasi ini terjadi pada dua PES dan bisa ditingkatkan secara linier, maka akan terbentuk Persimpangan Kerucut (*Conical Intersection*) (Matsika, 2011). *Conical Intersection* (CI) ini dapat terjadi pada dua keadaan elektronik atau lebih, hal ini bergantung pada keadaan elektronik yang

terlibat dalam degenerasi tersebut. Degenerasi yang dimaksud dalam kejadian ini adalah suatu titik dimana tingkat energi (PES) pada keadaan dasar (*Ground state*) dan keadaan tereksitasi (*Excited state*) adalah sama, hal ini dapat terjadi pada persitiwa fototransformasi saat fase transisi. *Conical intersection* adalah pembahasan yang penting pada mekanisme fotokimia. *Conical intersection* ditemukan pada keadaaan transisi dalam suatu geometri molekul pada jalur reaksi diantara dua bentuk keadaan dasar molekul (Bernardi, dkk., 1996). Perbedaan mendasar antara *conical intersection* dengan pandangan klasik PES *Ground state*-*Excited state* (Gs-Es) (oleh Lugt dan Oosterhoff) terdapat di proses *decay* nya, dimana pada pandangan klasik terjadi di titik minimum dari keadaan PES *Excited state* (Es) di daerah *avoided crossing* yang kemudian kembali ke PES *Ground state* (Gs), kejadian ini mengawali terbentuknya reaksi fotokimia dan dikenal dengan *avoided crossing minimum*. Sedangkan pada *conical intersection* terjadi di titik *degenerate* dari PES Gs dan Es (Brogaard, 2012).

Conical intersection, avoided crossing minimum, crossing seam dan glacing intersection merupakan salah satu persilangan PES yang berbentuk funnel atau corong. Bentuk dari corong fotokimia ini penting diketahui mengingat bahwa porfirin dijadikan sensitizer pada DSSC dimana berpengaruh terhadap efektivitasnya sebagai sensitizer. Saat porfirin mengalami transfer elektron kemudian berubah ke keadaan kation porfirin ini akan kembali ke keadaan dasarnya. Saat porfirin ini kembali ke keadaan dasarnya ia akan memancarkan radiasi elektromagnetik (decay) disingkat REM. Efektifitas porfirin sebagai dye atau sensitizer akan baik bila dia mengalami radiationless decay. Radiationless decay adalah suatu proses decay yang tidak mengemisikan REM. Penelitian yang akan dilakukan ini akan mempelajari kemungkinan *decay* yang terjadi pada fototransformasi porfirin Gs-porfirin Es melalui reaksi corong fotokimia.

1.2. Rumusan Masalah

- a) Bagaimana geometri dari bentuk porfirin keadaan dasar dan porfirin tereksitasi?
- b) Bagaimana profil energi potensial permukaan (PES) dari fototransformasi porfirin keadaan dasar (0) ke porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 ?

1.3. Tujuan

- a) Untuk mengetahui geometri porfirin keadaan dasar dan dan porfirin tereksitasi.
- b) Untuk mengetahui profil energi potensial permukaan (PES) dari fototransformasi porfirin keadaan dasar (0) ke porfirin keadaan tereksitasi.

1.4. Batasan Masalah

Masalah yang dibahas dalam penelitian ini adalah profil dari energi potensial permukaan dari fototransformasi porfirin Gs ke porfirin Es pada keadaan singlet.

1.5. Manfaat Penelitian

Dapat mengetahui nilai energi potensial permukaan dari porfirin keadaan dasar ke porfirin tereksitasi. Untuk dilakukannya penelitian lebih lanjut dalam pengembangan sel surya bersensitizer pewarna.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Integrasi Islam dan Sains

Islam mempunyai istilah *Rahmatan lil'alamin*, yang terdiri dari dua kata yaitu rahmat (berarti kasih sayang) dan lil'alamin (berarti seluruh alam). Isitilah ini tercantum dalam surat Al-Anbiya' 21: 107. Menurut Prof. Dr. Syam, pengertian Islam rahmatan lil'alamin adalah ide dan upaya orang Islam (khususnya di Indonesia) untuk menjadikan Islam sebagai rahmat bagi seluruh alam, tidak hanya keselamatan bagi manusia tetapi juga untuk alam lainnya, yang diselamatkan disini adalah hablum minallah, hablum minan nas dan juga hablum minal alam. Keselamatan manusia tidak ada artinya jika alam tidak dalam keselamatan bagi semuanya. Keselamatan alam dapat dilakukan dengan menjaga keseimbangan alam, keseimbangan ini telah ada dalam Al-Qur'an pada Surah Ar-Rahman ayat ke 7-9:

Terjemahan: "Dan langit telah ditinggikan-Nya dan Dia ciptakan keseimbangan, agar kamu jangan merusak keseimbangan itu, dan tegakkanlah keseimbangan itu dengan adil dan janganlah kamu mengurangi keseimbangan itu."

Manusia yang diciptakan oleh Allah SWT sebagai khalifah di bumi, mempunyai tugas untuk memakmurkan dan menyebarkan rahmat ke seluruh bumi. Sebagai khalifah, sudah seharusnya manusia melaksanakan hukum-hukum serta ketentuan Tuhan di bumi. Sudah menjadi kewajiban manusia untuk menjaga dan memelihara bumi, serta menghindari hal-hal buruk yang dapat merusak alam. Semua ini untuk kepentingan manusia sendiri dalam kehidupan mereka dari generasi ke generasi. Untuk bertahan hidup manusia membutuhkan energi untuk melanjutkan kehidupannya. Energi ini beragam macamnya, salah satu energi yang dewasa ini membutuhkan perhatian lebih adalah energi yang dibutuhkan untuk produksi barang-barang konsumsi dan energi listrik. Hingga sekarang kebutuhan konsumsi energi pada skala global terus meningkat setiap tahunnya, akan tetapi hal ini tidak diimbangi dengan produksinya. Hingga saat ini, bahan bakar fosil merupakan sumber produksi utama dari produksi energi, seperti kita tau bahwa bahan bakar ini tergolong energi tak terbarukan serta memiliki dampak negatifnya (misalnya pemanasan global). Sehingga manusia perlu energi alternatif, pencarian energi alternatif ini didapatkan dari pengamatan alam sekitar dan penelitianpenelitian yang sudah lama dilakukan oleh umat manusia. Allah SWT telah memerintahkan manusia untuk memperhatikan alam raya agar bisa dimanfaatkannya dan kemudian diterapkannya kedalam teknologi. Perintah dalam pengamatan alam raya ini terdapat pada Surah Al-Hajj ayat 65:

Terjemahan: "Tidakkah engkau memperhatikan bahwa Allah menundukkan bagimu (manusia) apa yang ada di bumi dan kapal yang berlayar di lautan dengan perintah-Nya. Dan Dia menahan (benda-benda) langit agar tidak jatuh ke bumi, melainkan dengan izin-Nya? Sungguh, Allah Maha Pengasih, Maha Penyayang kepada manusia." Pada ayat ini kata (سَعَوْرَ) sakhkhara dalam tafsir Al-Misbah berarti menundukkkan sesuatu agar dapat dimanfaatkan, padahal sesuatu itu menurut sifatnya atau keadaannya enggan tunduk, tanpa penundukan Allah. Penundukan itu antara lain melalui pengilhaman manusia tentang sifat, ciri dan bawaan sesuatu, sehingga pada akhirnya ia dapat tunduk dan dimanfaatkan manusia. Perhatikanlah — misalnya kuda, angin, sinar matahari dan lain-lain sebagainya (Shihab, 2005). Sinar matahari bisa kita manfaatkan untuk memperoleh energi, dengan cara mengamati bagaiman tumbuhan dapat energinya (pada proses fotosintesis) dengan hanya terpapar sinar matahari. Pada titik disinilah, kita manusia mengamati alam kemudian kita berpikir bagaimana cara memanfaatkan apa yang kita amati dan pelajari untuk kebutuhan manusia. Sementara penerapan teknologi dalam Al-Qur'an terdapat di Surah Al-'Alaq pada ayat 1:

إِقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِيْ حَلَقْ

Terjemahan: "Bacalah dengan (menyebut) nama Tuhanmu yang menciptakan,"

Pada Tafsir yang dilakukan oleh Kementrian Agama, pada ayat ini Allah memerintahkan manusia untuk membaca (mempelajari, meneliti, dan sebagainya.) tentang apa saja yang telah Ia ciptakan, baik ayat-ayat-Nya yang tersurat (qauliyah), yaitu Al-Qur'an, dan ayat-ayat-Nya yang tersirat, maksudnya alam semesta (kauniyah).

Sumber alternatif terbaik yang telah ditemukan adalah energi matahari, karena bersih, ramah lingkungan, dan mengubah energi matahari menjadi energi listrik menggunakan efek fotovoltaik. Pemanfaatan energi matahari ini dengan menggunakan teknologi panel surya. Dewasa ini, panel surya sudah mencapai generasi ketiganya, dimana salah satu klasifikasi generasi ketiganya adalah DSSC. *Dye* adalah salah satu komponen panel surya yang berfungsi sebagai menyerap energi matahari. Salah satu *dye* yang digunakan adalah porfirin, penggunaan porfirin sebagai *dye* ini meniru cara kerja tanaman dalam proses fotosintesis. Porfirin yang merupakan kerangka dasar dari klorofil yang ada di tanaman, merupakan komponen penting dalam proses fotosintesis. Peran penting porfirin ini telah disebutkan pada Al-Qur'an pada tanda-tanda tumbuhan dalam Surah Al-An'am ayat 99:

وَهُوَ الَّذِيَّ اَنْزَلَ مِنَ السَّمَآءِ مَآءٍ فَاَحْرَجْنَا بِه نَبَاتَ كُلِّ شَيْءٍ فَاَحْرَجْنَا مِنْهُ حَضِرًا نُّحْرِجُ مِنْهُ حَبَّا مُتَرَاكِبًأْ وَمِنَ النَّحْلِ مِنْ طَلْعِهَا قِنْوَانٌ دَانِيَةٌ وَجَنَّتٍ مِّنْ اَعْنَابٍ وَّالزَّيْتُوْنَ وَالرُّمَّانَ مُشْتَبِهًا وَغَيْرَ مُتَشَابِهٍ أَنْظُرُوْا اللي ثَمَرِة إِذَا اتْمَرَ وَيَنْعِه الَّاِنَّ فِيْ ذٰلِكُمْ لَايتٍ لِقَوْمٍ يُؤْمِنُوْنَ

Terjemahan: "Dan Dialah yang menurunkan air 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 kurma, mengurai tangkai-tangkai yang menjulai, dan kebun-kebun anggur, dan (Kami keluarkan pula) zaitun dan delima yang serupa dan yang tidak serupa. Perhatikanlah buahnya pada waktu berbuah, dan menjadi masak. Sungguh, pada yang demikian itu ada tanda-tanda (kekuasaan Allah) bagi orang-orang yang beriman."

Dalam Tafsir Ilmi yang diterbitkan oleh Lajnah Pentashihan Mushaf Al-Qur'an, disebutkan dalam Al-Qur'an menyebut "pabrik hijau" atau kloroplas itu dengan nama *al-Khadir* (خَضِرًا), jika diterjemahkan dalam bahasa Inggris menjadi green substance (Lajnah Pentashihan Mushaf Al-Qur'an, 2010). Sedangkan pada tafsir Al-Misbah, menyebutkan bahwa pada kitab *al-Muntakhbab fi al-Tafsir* berkomentar tentang ayat ini. Ayat ini menerangkan proses penciptaan buah dari tumbuh-tumbuhan melalui beberapa fase. Semua fase tersebut dibantu dengan cahaya matahari yang masuk melalui klorofil yang umumnya ada di bagian pohon berwarna hijau, terutamanya di daun. Daun ibaratkan pabrik yang mengolah komposisi zat-zat anorganik menjadi organik yang kemudian didistribusikan ke bagian-bagian lain, termasuk biji dan buah (Shihab, 2005). Sebagaimana kita ketahui bahwa didalam kloroplas ini terdapat klorofil yang menjadi bahasan penelitian kali ini. "Pabrik hijau" inilah yang merubah dan menyimpan energi matahari pada tumbuhan.

Selain dari ayat-ayat Al-Qur'an, terdapat hadis yang membahas tentang berhemat. Salah satunya pada penggunaan air untuk berwudhu, Rasulullah Shallallahu 'alaihi wasallam bersabda;

dari Anas bin Malik R.A. : "Rasulullah S.A.W. berwudhu dengan satu mud dan mandi dengan satu sha' hingga lima mud" (HR. Bukhari no. 198 dan Muslim no. 325).

Bahkan untuk berwudhu kita diberitahu untuk tidak berlebihan. Hal ini jika kita berpikir lebih jauh, bahwa dalam segala hal ada tolak ukurnya, tidak dilakukan secara berlebihan. Terutama memperdayakan energi yang ada di bumi. Dipakai secara tidak berlebihan adalah utamanya. Di dalam hadis lain Rasulullah Shallallahu 'alaihi wasallam bersabda;

Yang memiliki arti "Padamkanlah lampu-lampu di malam hari pada saat kalian tidur di malam hari, kuncilah pintu dan tutuplah bejana, makanan dan minuman." Hadis Riwayat Al-Bukhari. Dari hadis ini memberitahu kita untuk berhemat, dengan cara memadamkan lampu di malam hari ketika tidur. Di zaman nabi, lampu-lampu ini berupa lampu minyak, sedangkan di zaman modern sekarang berupa lampu listrik yang memakai energi listrik.

Kesimpulannya adalah Islam sebagai rahmatan lil'alamin tidak hanya ditujukan kepada manusia saja, tetapi juga alam (biotik maupun abiotik). Manusia yang sebagai khalifah di bumi, harus menjalankan Islam rahmatan lil'alamin ini, dengan memperhatikan pemanfaatan alam sekitar tanpa merusaknya dalam menjalankan keberlangsungan hidupnya. Energi yang dihasilkan dari bahan bakar fosil yang digunakan manusia sebelumnya, ternyata memiliki dampak negatif yang besar sehingga perlu energi alternatif lain yang ramah lingkungan. Salah satunya adalah panel surya/ sel surya, yang memanfaatkan energi matahari. Generasi ketiga dari panel surya memanfaatkan porfirin (struktur dasar dari klorofil) dalam komponennya. Peran penting porfirin ini telah disebutkan pada Al-Qur'an pada tanda-tanda tumbuhan dalam Surah Al-An'am ayat 99, sedangkan perintah Allah SWT dalam mengamati alam raya untuk dimanfaatkan manusia terdapat di Surah Al-Hajj ayat 65 serta untuk dapat memanfaatkannya dibutuhkan teknologi yang didapat dari pelajaran dan penelitian hal ini terdapat pada Surah Al-'Alaq pada ayat 1.

2.2. Hidrokarbon dan Porfirin

Porfirin berasal dari kata "*porphura*" (bahasa Yunani) yang berarti "*ungu*". (Dobhal, 2015), karena konjugasi yang luas dari tetrapirol yang memberikan porfirin warna merah ungu (Hamza, 2006). Porfirin sering diilustrasikan sebagai "pigmen kehidupan" (Mauzerall, 1998). Pengilustrasian ini dikarenakan peran penting dari makrosiklik tetrapirol pada porfirin dalam beberapa proses biologis, seperti fotosintesis (ditemukan pada klorofil), transportasi oksigen (ditemukan pada hemoglobin), dan aktivasi oksigen. Porfirin memiliki pengaplikasian di berbagai bidang, mulai dari kedokteran hingga ilmu material (Wu, dkk., 2015) Aplikasi porfirin ini diantaranya *DSSC*, katalis dalam proses industri, obat-obatan farmasi antikanker, terapi fotodinamik, dll (Roy, dkk., 2017). Porfirin memiliki kelebihan dalam hal prosedur sintesis yang relatif sederhana, berbiaya rendah, koefisien penyerapan molar tinggi dan efisiensi konversi energi yang baik (Arkan & Izadyar, 2017). Struktur porfirin ditampilkan pada Gambar 2.1. sedangkan penomoran dari porfirin ditampilkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2. 1. Struktur porfirin (Bryden, 2016)



Gambar 2. 2. Penomoran porfirin (Wijesekera, 1985)

Porfirin adalah senyawa golongan *macrocyle* (Xu, dkk., 2014) berupa cincin organik heterosklik yang terbuat dari empat subunit pirol dan dihubungkan dengan jembatan *metine* (Hamza, 2006). Senyawa ini memiliki total 22 π -elektron dimana hanya 18 π -elektron yang terdelokalisasi dan memenuhi aturan aromatisitas *Hückel* (Shubina, 2010). Porfirin memiliki dua area pita serapan elektonik yang rentangnya dari 400-700 nm. Serapan elektronik pertama adalah pita kuat yang berada di sekitaran 400 nm (daerah biru) yang disebut pita *Soret*. Serapan elektronik kedua adalah pita lemah yang berkisaran 500-700 nm yang disebut pita Q (Roy, dkk., 2017). Senyawa ini memiliki karakteristik berupa penyerapan energi yang kuat di daerah biru, tetapi lemah pada daerah hijau sampai merah (Stromberg, dkk., 2007).

Porfirin memiliki reaksi redoks. Reaksi ini dijelaskan sebagai berikut:

Reduksi:

$MP + e^- \rightleftharpoons MP^-$.	radikal anion
MP^- . + $e^- \rightleftharpoons MP^{2-}$	dianion

Oksidasi:

 $MP \rightleftharpoons e^{-} + MP^{+}.$ radikal kation $MP^{-}. \rightleftharpoons e^{-} + MP^{2+}$ dikation

pada skema reaksi ini M merupakan H₂ atau logam pusat pada porfirin-metal (Giraudeau, dkk., 1979).

Porfirin yang memiliki atom logam ditengahnya serta memiliki subtitusi gugus fenil pada bagian *meso* nya, memiliki kemampuan perubahan struktur. Hal

ini diamati pada penelitian Tran, dkk pada tahun 2017 dengan varisasi porfirin ZnTPP, ZnTMP, dan ZnTDCPP. Selain menggunakan ketiga porfirin tersebut, juga dilakukan pengikatan senyawa imidazole pada seng yang menjadi atom logam pada porfirin tersubtitusinya. Dari penelitian ini didapatkan kesimpulan bahwa perubahan sudut diherdral dan konjugasi antar- π pada penelitian ini mempengaruhi nilai potensial oksidasi yang didapatkan (Tran, dkk., 2017).

Porfirin memiliki kelebihan sebagai DSSC yaitu; bahan biaya produksi rendah, dan memiliki kemudahan sintesis, kurang beracun, geometri kaku, kemampuan untuk mengkoordinasikan logam, transfer elektron yang efisien, dll. Selain itu, koefisien absorpsi molar yang tinggi dan sifat pemanenan cahaya yang luar biasa membuat mereka pemeka yang sangat baik untuk DSSC (Krishna, dkk., 2019)

2.3. DSSC

Baru-baru ini sel surya tersensitisasi dye (DSSCs) muncul sebagai tipe baru sel surya berbiaya rendah dengan prosedur persiapannya yang sederhana (El-Ghamri, dkk., 2015). Pada buku Kalyanasundaram (2010) sel surya disebut juga sel surya fotovoltaik, dimana kata/ simbol "voltaik" berarti perbedaan potensial kimia . Struktur dasar dari DDSC ini melibatkan semikonduktor transparan tipe-n (pita band-gap yang lebar) yang dikonfigurasi secara optimal dalam skala nano jaringan kolom-kolom, atau tonjolan seperti karang (Fonash, 2010).

Mekanisme kerja dari DSSC terilustrasikan di Gambar 2.3. sebuah lepengan tipis/ film dari oksida logam (seperti TiO₂) mesopori yang bersifat semikonduktor tipe-n dengan luas permukaan yang tinggi ditanamkan ke substrat kaca oksida konduktif yang transparan (umumnya *fluorin-doped tin oxide*/ FTO). Molekul *dye* yang memanen cahaya terikat secara kovalen dengan permukaan TiO₂, misalnya *dye* ini adalah N719 (juga dikenal sebagai bis (tetrabutylammonium) cisdithiocyanatobis (2,20-bipyridine-4,40di-carboxylate) ruthenium (II)). Tahapan mekanisme DSSC sebagai berikut (Lee, dkk., 2018);

- a) Dye ini mengalami fotoeksitasi ketika menerima foton (Skema pada Gambar 2.
 3. (i)), selanjutnya dye ini menginjeksikan elektron yang tereksitasi ke pita konduksi dari semikonduktor (Skema pada Gambar 2. 3. (ii)), hal ini menghasilkan jenis dye yang teroksidasi (D*).
- b) Elektron yang berada di pita konduksi kemudian melakukan difusi yang melewati mesopori film TiO₂ untuk dikumpulkan di penghubung FTO|TiO₂ (Skema pada Gambar 2. 3. (iii)) lalu melewati muatan luar yang menuju ke katoda Pt|FTO (Skema pada Gambar 2. 3. (iv)).
- c) Di katoda elektron melakukan reduksi di jenis larutan mediator redoks yang awalnya dalam keadaan oksidasi misalnya, Γ₃ + 2e-→3I⁻ (Skema 2. 10. (v)). Sedangkan molekul dye yang berada di keadaan teroksidasi dilakukan regenerasi mengikuti difusi transfer massa dari larutan redoks mediator-reduksi, misalnya, Γ, dari katoda ke photoanode yang menyelesaikan siklus DSSC (Skema pada Gambar 2. 3. (vi)).



Gambar 2.3. Mekanisme kerja DSSC (Lee, dkk., 2018).

Adapun keterangan dari Gambar 2.3. adalah sebagai berikut; Panah hijau mewakili proses transfer elektron yang diharapkan, panah merah mewakili proses rekombinasi muatan yang tidak diharapkan, panah biru mewakili perbedaan energi potensial di sirkuit terbuka. (i) eksitasi elektron dye, (ii) elektron terinjeksikan ke pita konduksi dari semikonduktor, (iii) kesetimbangan elektron ke tingkat Fermi semikonduktor dan difusi ke kontak FTO, (iv) muatan arus eksternal antara photoanode dan katoda, (v) reduksi mediator redoks di katoda, (vi) regenerasi pewarna / oksidasi mediator, (vii) difusi transfer massa mediator redoks, (viii) rekombinasi muatan TiO₂ $\leftarrow \rightarrow Dye^+$ (3µs) dan (ix) TiO₂ $\leftarrow (\rightarrow$ (mediator + rekombinasi muatan (1 ms))) (Lee, dkk., 2018).
2.3.1. Karakteristik Dye

Sebagai salah satu bagian terpenting dalam *dye-sensitized solar cells* (DSCs), fotosensitizernya harus memenuhi beberapa karakteristik yang penting (Hagfeldt, dkk., 2010) :

- a) Spektra absorpsi dari fotosensitizer harus menutupi seluruh wilayah/ bagian visible/ tampak dan tiap bagian dari inframerah dekat (NIR/ *near-infrared*)
- b) Fotosensitizer seharusnya memiliki gugus jangkar (-H₂PO₃, -COOH, -SO₃H, dll.) untuk mengikat dengan kuat *dye* dengan permukaan semikonduktor.
- c) Tingkatan keadaan tereksitasi dari fotosensitizer harus lebih besar/ tinggi energinya daripada tepi pita konduksi dari semikonduktor tipe-n (*DSCs* tipe-n), sehingga efisiensi proses transfer electron diantara *dye* tereksitasi dan pita konduksi dari semikonduktor dapat terjadi. Sebaliknya, untuk *DSCs* tipe-p, tingkat HOMO dari fotosensitizer harus lebih positif potensialnya daripada tingkat pita valensi semikonduktor tipe-p.
- Regenerasi dari *dye*, tingkat keadaan teroksidasi dari fotosensitizer harus lebih positif daripada potensi redoks elektrolit.
- e) Agregasi *dye* yang merugikan pada permukaan semikonduktor harus dihindari dengan cara optimasi dari struktur molekul *dye* dengan penambahan *coadsorbers* yang mencegah agregasi. Bagaimanapun, agregasi dari *dye* dapat dikendalikan (agregat J- dan H-) yang mengarahkan kepada peningkatan kinerja dibandingkan dengan lapisan monomer-*dye*.
- f) Fotosensitizer harus fotostabil, kestabilan elektrokimia dan termal juga diperlukan.

Berdasarkan syarat-syarat ini, banyak perbedaan fotosensitizer termasuk dalam kompleks logam, porifin, ftalosianina, dan *dye* bebas logam telah dirancang dan diaplikasikan ke *DSCs* dalam beberapa decade terakhir (Hagfeldt, dkk., 2010).

2.3.2. Berbagai Penelitian Porfirin

Berbagai penelitian sel surya telah dilakukan untuk mengetahui nilai efisiensi yang diperoleh dari sel surya. Awal penelitian *dye* sebagai panel surya (terutama DSSC) dilakukan pada tahun 1991 oleh Brain O'Regan dan Michael Grätzel yang dipubilkasikan oleh *Nature*, dengan efisiensi koneversi energi yang didapatkan saat itu 8% (Lee, dkk., 2018) dari lapisan tunggal molekul pewarna yang diadsorpsi pada elektroda titanium oksida (TiO₂) nanopori. Hingga dewasa ini, efisiensi terbesar yang dicapai porfirin sebagai DSSC adalah 13 %, yang dilakukan oleh Mathew, dkk pada tahun 2014 dengan kode nama senyawa porfirinya SM315 (Krishna, dkk., 2019)

Pada tanggal 11 Oktober 2018, *Frontiers in Chemistry* mempublikasikan "*Reserch Progress on photosenstizer for DSSC*" yang memuat berbagai penelitianpenelitian tentang DSSC sebagai fotosensitaizer. Pada pembahasan porfirin dibuat Tabel 2.1 untuk mendata berbagai penelitian porfirin sebagai fotosensitizer di DSSC yang dipubilkasikan oleh *Frontiers in Chemistry* (Carella, dkk., 2018).

Kelemahan penting dari senyawa porfirin sebagai *dye* adalah kecenderungannya untuk melakukan agregat di permukaan TiO₂, yang mengarah kan kepada *self-quenching* dari foton yang teradsobsi sebelum menginjeksikan elektron yang diinginkan ke dalam semikonduktor .Porfirin memerlukan co-adsobart untuk mengatasi kelemahan porfirin . Co-adsorbat yang paling popular

	$u_{KK.}, 2010)$					
Kode	Jsc	Voc	FF	η	$\lambda_{maks}(nm)$	Sumber pustaka
	(mA·cm ⁻²)	(V)		(%)		
ZnTPSCA	8.86	0.654	0.71	4.1	436, 565	Nazeeruddin, dkk., 2004
ZnTXPSCA	9.70	0.660	0.75	4.8	-	Nazeeruddin, dkk., 2004
GD1	13.5	0.566	-	5.2	455, 571, 620	Wang, dkk., 2005
Zn1	14.0	0.680	0.74	7.1	442, 570, 610	Campbell, dkk., 2007
LD11	9.735	0.674	0.728	4.8	441, 569, 616	Chang, dkk., 2011
LD12	13.235	0.741	0.758	7.43	442, 569, 619	Chang, dkk., 2011
LD13	18.438	0.697	0.727	9.34	458, 672	Chang, dkk., 2011
LD14	19.167	0.736	0.721	10.17	459, 667	Chang, dkk., 2011
YD1	13.05	0.711	0.703	6.54	430, 565, 605	Lu, dkk., 2009
YD2	13.68	0.712	0.695	6.76	-	Lu, dkk., 2009
YD2	18.6	0.77	0.764	10.9	444, 589, 648	Bessho, dkk., 2010
ZnPBAT	19.33	0.719	0.724	10.1	443, 460, 596, 661	Kurotobi, dkk., 2013
LAC-3	12.67	0.67	0.64	5.44	464, 501, 655	Lin, dkk., 2010
LD4	19.627	0.711	0.721	10.06	464, 672	Wang, dkk., 2011
YD1-o-C8	17.3	0.965	0.71	11.9	448, 581, 645	Yella, dkk., 2011
YD1-o-C8 ^c	17.66	0.935	0.74	12.5	-	Yella, dkk., 2011
GY-50	18.53	0.885	0.773	12.75	440, 454, 581, 668	Yella, dkk., 2011
SM315	18.10	0.91	0.78	13.00	456, 666	Mathew, dkk., 2014
ZnP^d	19.36	0.735	0.71	10.1	465, 662, 683	Chang, dkk., 2013
XW11 ^e	20.33	0.76	0.74	11.5		Xie, dkk., 2015

Tabel 2.1 Berbagai penelitian DSSC dengan sensitizer berbasis porfirin (Carella, dkk., 2018)

Tabel 2.1 menunjukan juga efisiensi yang diperoleh porfirin sebagai fotosensitizer di DSSC. Efisiensi fotosensitizers pada DSSC tergantung pada tingkat protonasinya yang mempengaruhi dua parameter listrik penting (Jsc dan Voc) dari perangkat panel surya, sehingga pada tabel terdapat nilai Jsc, Voc, sebagai substituent untuk mencari nilai efisiensi porfirinnya (η). Dimana Jsc adalah densitas fotoarus yang ditentukan dalam sirkuit singkat (panel surya), I_s adalah peristiwa intensitas cahaya, Voc (open-circuit Voltage) yang mewakili tegangan rangkaian terbuka dan bergantung pada perbedaan energi antara potensial Fermi (sedang iluminasi) semikonduktor dan potensial Nernst dari pasangan redoks. FF (fill factor/ faktor fill) di tabel sebagai rasio antara daya maksimum (P_{max}) yang dihasilkan oleh perangkat dan daya maksimum secara teoretis dan mencerminkan kerugian listrik dan elektrokimia yang terjadi selama operasi perangkat. Adapun

persamaan yang digunakan dalam menentukan nilai efisiensi porfirinnya (η), adalah persamaan 2.1

$$\eta = J_{SC} \times V_{OC} \times \frac{FF}{I_S} \dots (2.1)$$

2.4. Photoluminescence

Istilah *luminescence* berasal dari bahasa Latin *lumen* yang berarti cahaya. Kata "*Luminescnz*"digunakan pertama kali oleh fisikawan Jerman, Eilhard Wiedemann pada tahun 1888 untuk semua fenomena cahaya pijaran yang tidak hanya dikarenakan oleh kenaikan suhu (Valeur & Berberan-Santos, 2011). *Luminescence* terjadi karena adanya transisi elektron yang berbeda disertai dengan perubahan energi (Dramićanin, 2018). *Photoluminescence* banyak diaplikasikan dan dikembangkan hingga saat ini, diantaranya tabung fluoresensi, tabung fluoresen, mikroskop fluoresensi, lampu, brighteners optik, pelacak dalam hidrogeologi, layar plasma, forensik, label berpendar, cat fluoresen dan fosforesen, label berpendar, deteksi palsu (dokumen keamanan, uang kertas, karya seni), dan (Valeur & Berberan-Santos, 2011)

Photoluminescene adalah suatu jenis *luminescence* yang dimulai/diprakarsai oleh *photoexcitation*, yaitu dengan penyerapan suatu foton (radiasi elektromagnetik) (Dramićanin, 2018). *Photoluminescene* merupakan proses kembalinya suatu molekul dari keadaan eksitasi (S₁) ke keadaan dasar (S₀) dengan melakukan emisi foton dengan energi yang berbeda. *Photoluminescene* terbagi menjadi dua jenis, yaitu fluoresensi dan fosfororesensi. Kedua jenis *photoluminescene* ini memiliki perbedaan dalam deaktivasi suatu molekul dari wilayah tereksitasinya (Sikorska, dkk., 2019). Kedua kejadian photoluminescene sama-sama mengalami peluruhan radiatif (*Radiative decay*) ketika menuju pada keadaan terendahnya. *Radiative decay* atau peluruhan radiasi sendiri adalah proses dimana molekul membuang energi eksitasinya sebagai foton (Atkins & De Paula, 2010). Secara sederhana kedua fenomena ini tergambarkan dengan diagram Jablonski di Gambar 2. 4. Adapun keterangan dari Gambar 2.4. adalah sebagai berikut *VR*, *vibrational relaxation* (relaksasi getaran); *IC*, *internal conversion* (konversi internal); *ISC*, *intersystem crossing* (persimpangan antar sistem); S0, keadaan dasar; S2, keadaan tereksitasi dua singlet; S1, keadaan tereksitasi pertama triplet.



Gambar 2.4. Diagram Perrin–Jabłonski, menunjukkan tingkat energi elektronik dan masing-masing transisi elektronik. (Sikorska, Khmelinskii, & Sikorski. 2019).

2.4.1. Fluoresensi dan fosforesensi

Fluoresensi adalah suatu emisi cahaya setelah penyerapan ultraviolet (UV) atau cahaya tampak (*visible*) dari suatu molekul atau substruktur fluoresen, yang disebut fluorofor (Karoui, 2018). Fluoresensi mengacu pada emisi cahaya pada transisi elektronik dari kondisi tereksitasi pertama *singlet* ke keadaan dasar *singlet* (Misra, 2019), dengan keadaan multiplisitas yang sama (Sikorska, dkk., 2019). Istilah fluoresensi dikenalkan oleh *Sir George Gabriel Stokes* pada salah satu penelitiannya tentang emisi *quinie* (kina). Cahaya biru bersinar ketika larutan kina dilewatkan bagian biru dari spektrum cahaya yang disebarkan oleh prisma.

Fosfororesensi adalah suatu peluruhan radiatif diantara keadaan multiplisitas yang berbeda dan bertahan setelah radiasi eksitasi dilepas (Atkins & De Paula, 2010). Definisi IUPAC untuk fosfororesensi sendiri adalah transisi radiasi antara keadaan multiplisitas spin elektronik yang berbeda. Definisi ini paling sering merujuk pada transisi triplet→singlet, yaitu keadaan eksitasi pertama triplet (T1) dan keadaan dasar singlet (S0) (Baryshnikov, dkk., 2017). Molekul mengalami fosforesensi apabila mengalami perubahan spin yang disebabkan oleh kopling spin orbital/*spin-orbital coupling* (SOC). Adanya SOC ini yang memungkinkan adanya *Intersystem crossing*/ persilangan antar sistem (ISC) (Atkins & De Paula, 2010).

Fenomena *photoluminescene* memiliki beberapa tahapan untuk terjadinya fluoresensi dan fosfororesensi. Adapun tahapan awal dari kedua fenomena ini sama yaitu (Karoui, 2018);

- a) Eksitasi molekul dengan menyerap cahaya eksternal, dimana elektron dari molekul bergerak dari keadaan dasar (S₀) singlet ke keadaan tereksitasi (S_n) singlet, kejadian ini diikuti dengan relaksasi getaran/ vibrasi atau dikenal dengan konversi internal (IC).
- b) Pada keadaan S_n ini, molekul mengalami transisi dari keadaan S_n elektronik
 bagian atas ke keadaan S_n elektronik bagian rendah atau terbawah, (Karoui,
 2018), pada tahapan ini terjadi pelepasan energi dilakukan secara *nonradiative*.

Pelepasan energi ini berupa tabrakan antar molekul tereksitasi dengan molekul sekitarnya (Atkins & De Paula, 2010).



Gambar 2.5. (a) Tahapan awal Photoluminescene (Atkins & De Paula, 2010), (b) Tahapan fosforesensi (Baryshnikov, dkk., 2017).

Adapun tahapan awal diatas tergambarkan di Gambar 2.5. (a). Pada saat berada pada keadaan S_n elektronik terbawah ini molekul dapat mengalami dua kemungkinan yaitu fluoresensi atau fosforesensi. Setelah tahapan awal tersebut, kedua fenomana ini mengalami perbedaan dalam melakukan peluruhan radiasinya. ISC yang terjadi di fosforesensi adalah faktor pembedanya. Pada keadaan S_n elektronik terbawah. ISC terjadi ketika molekul bertransisi secara elektronik dari keadaan singlet ke keadaan triplet (Misra, 2019) secara nonradiatif dengan laju k_{ISC} dan menghasilkan keadaan T1, selanjutnya terjadi relaksasi T1~S0 secara nonradiatif (k_{nr}) yang dapat bersaing secara efektif dengan radiasi fosforesensi T1-S0 (kr) (Baryshnikov, dkk., 2017). Adapun tahapan fosfororesensi tergambarkan pada Gambar 2.5.

2.5. Potential Energy Surface (PES)

Potential Energy Surface (Bahasa Indonesianya permukaan energi potensial) adalah salah satu konsep penting yang membahas peristiwa tumbukan yang terjadi pada suatu reaksi. PES ini memetakan energi potensial sebagai fungsi posisi relatif dari semua atom yang berperan pada suatu reaksi. Pemetaan ini dapat disusun melalui data-data eksperimen ataupun perhitungan kimia kuantum. Contoh



Gambar 2.6. Profil PES dari tabrakan atom H dengan molekul H₂ (Atkins & De Paula, 2010).

sederhana dalam penggambaran PES ini adalah rekasi yang terjadi antara tumbukan atom H dengan molekul diatomik H₂, dimana atom H disimbolkan dengan H_a dan kedua atom H₂ disimbolkan dengan H_b dan H_c. Semula jarak diantara atom H_a dan H_b (disimbolkan dengan R_{ab}) adalah tak terhingga, sementara jarak pada H_b-H_c (disimbolkan dengan R_{bc}) merupakan panjang dari ikatan ekuilibrium pada molekul H₂. Saat reaksi tumbukan terjadi akan memperlihatkan kondisi yang berkebalikan yaitu, nilai panjang ikatan dari R_{ab} bernilai ekuilibrium molekul H₂, dan nilai panjang ikatan R_{bc} menjadi tak terhingga. Plot-plot yang dihasilkan dari energi atas peristiwa tersebut tergambarkan di Gambar 2.6. dan membentuk suatu profil PES juga (Atkins & De Paula, 2010). Fokus utama dari sebagian besar penelitian eksperimen dan teoritis pada bidang dinamika kimia adalah potensial energi hipersurface (*Potential Energy Hypersurfae*). *Potential Energy Hypersurfae* sendiri adalah energi elektronik dari sekelompok atom-atom N yang berinteraksi sebagai fungsi dari koordinat posisi relatif dari 3N - 6. PES yang menjadi ciri dari suatu sistem reaktif tertentu/particular, memberikan beberapa informasi seperti kondisi terisolir pada reaktan dan produk, informasi mengenai pembentukan ulang dari suatu molekul dimana melibatkan pemutusan sekaligus pembentukan ikatan yang baru, informasi terdapatnya interaksi, serta informasi mengenai ambang energi yang diperlukan untuk dilampaui agar suatu reaksi dapat terjadi, juga reaksi intermediate sesaat yang mempunyai sifat dan geometrinya sendiri. Informasi-informasi ini diilustrasikan pada Gambar 2.7. (Tully, 1980).



Gambar 2.7. Profil PES (Tully, 1980)

Pendekatan secara teoritik yang berbeda dapat dipakai dalam karakteristik lain didalam PES, contohnya metode *Self-consistent Field* (SCF) dimana mengulas tentang sifat pada fragmen kulit tertutup (disebut juga *closed-shell*) terisolasi, penentuan interaksi *Van der Waals* menggunakan pendekatan pertubasi, penentuan informasi dari tahap-tahap reaksi yang akurat dapat menggunakan metode yang mendasar dari prosdur semi-empirik maupun menggunakan pendekatan *Configuration Intersaction* (CI) yang tergolong kompleks.

Tujuan dari mekanika klasik maupun kuantum adalah memperlihatkan jejakjejak pergerakan inti yang melintasi PES dan dapat menjelaskan pengertian kualitatif (tentang berlangsungnya tumbukan) ataupun prediksi kuantitatif yang didapatkan dari mekanisme reaksi yang terjadi. Apabila penelitian basah pada laboratorium untuk memetakan PES sulit dilakukan, dapat dilakukan dengan cara eksperimen numerik. Berkembangnya konsep-konsep matriks pada PES, berakibat pada perolehan informasi-informasi dari berbagai fenomena yang terjadi, seperti reaksi spin terlarang, transfer muatan, transfer energi elektronik, transfer energi elektronik ke energi vibrasi, dan lain-lain (Tully, 1980).

2.6.*Conical Intersection*

Pada pendekatan Born-Oppenheimer (BO), inti bergerak pada PES tunggal yang diciptakan oleh pergerakan elektron yang lebih cepat. Apabila pendekatan BO ini diuraikan kembali proses-prosesnya, hasil yang didapat adalah proses dari elektron pada keadaan non-adiabatiknya. Pada proses Non-BO merupakan suatu penjabaran dari pendekatan BO, dimana pendekatan BO ini menjadi begitu lengkap yang berakibat pada pemahanan dari PES menjadi kurang berlaku dan pergerakan dari elektron serta inti harus dianggap berada di prinsip yang serupa. Proses-proses ini biasanya melibatkan energi kinetik inti yang sangat tinggi. Ketika energi kinetik dari inti tidak terlalu banyak/ tinggi, maka dugaan tentang PES akan berlaku, tetapi pergerakan dari inti tetap tidak boleh dibatasi pada satu permukaan. Pendekatan keadaan elektronik berpasangan (*coupled electronic state*) dipakai pada fase ini. Pada pendekatan ini diantara dua keadaan elektronik dapat terjadi transisi tanpa radiasi (*radiantionless transitions*). Transisi ini cenderung dapat terjadi di daerah sekitran konfigurasi inti dimana PES berpotongan.

Adanya degenerasi yang ditingkatkan menyebabkan terjadinya perpotongan pada PES (dapat terjadi dua perpotongan atau lebih). Pengklasifikasian perpotongan ini disesuikan dengan degenarsi ini ditingkatkan. Ketika degenerasi ditingkatkan secara linear pada perpindahan dari suatu titik potong, titik potong tersebut disebut sebagai *conical intersection* (CI). Ruang g–h atau b*ranching space* merupakan sub-ruang dari koordinat inti dimana degenerasi terangkat secara linier. Pada titik dari *conical intersection* tidaklah terisolasi melainkan secara terus menerus terhubung dan membentuk suatu "lapisan" (*seam*). *Conical intersection* bisa diklasifikasikan kedalam beberapa kriteria. Terdapat tiga pengklasifikasian dalam *conical intersection*, yaitu;

a) Berdasarkan Dimensi Brenching Space

b) Berdasarkan Topografi

c) Berdasarkan Simetri Keadaan Elektronik

penjelasan dari ketiga klasifikasi ini dijelaskan pada sub-bab 2.9.1. hingga 2.9.3.

2.6.1. Berdasarkan Topografi

Conical intersection juga diklasifikasikan menurut orientasi *cone* (kerucut) ganda dan bentuknya. Dengan mengawasi adanya variabel sudut (angle/ θ) dan jarak (*distance/r*), seperti yang disajikan pada Gambar 2. 8.



Gambar 2.9. Grafik dari *Seam Conincal intersection* (Robb, MA., dkk., 2011)



Gambar 2. 8. (a) tipe terowongan non-adiabatik (b) tipe perpotongan kurva energi potensial Landau-Zener (Nanbu, dkk., 2010)

Conical intersection merupakan suatu transisi non-adiabatik. Dimana transisi non-adiabatik merupakan transisi yang terjadi dalam dinamika non-adiabatik. Secara definisi, dinamika non-adiabtik merupaka suatu proses kimia di mana keadaan elektronik tereksitasi terlibat, atau transisi antara dua atau lebih dari permukaan energi potensial adiabatik secara elektronik. Transisi non-adiabatik akan efisien ketika berada didekat puncak PES. Contoh umum dari persilangan PES ini adalah persilangan *seam* dan tipe Renner-Teller atau disebut juga *glancing intersection*, kedua persilangan ini tergambarkan pada Gambar 2.9. Perlu diperhatikan juga, bahwa foto-eksitasi juga dianggap sebagai transisi non-adiabatik.

Pada transisi yang terjadi ini terdapat 2 jenis persilangan yang terjadi, yaitu jenis *Non-adiabatik Tunneling* (NT) dan Tipe Landau-Zener (LZ), setiap persilangan ini terdapat pada Gambar 2.10 . Ketika transisi non-adiabatik terjadi secara lokal pada titik persilangan diabatik di mana dua kurva energi potensial adiabatik saling berdekatan, kejadian ini disebut dengan *avoided crossing*.



Gambar 2. 10. Tampilan skema (a) *Conical intersection* (b) persilangan *seam* (c) Tipe Renner-Teller (glancing intersection) (Nanbu. dkk, 2010)

2.7. Penghitungan Rentang Vibrasi

Pada pembahasan kali ini, penulis berfokus pada spektroskopi IR, karena materi dari spekstroskopi IR dapat mengetahui perubahan yang terjadi pada panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut torsi ikatan dalam suatu senyawa. Informasi tersebut diperlukan oleh penulis dalam penelitian ini, untuk menentukan geometri baru dari senyawa porfirin. Geometri baru ini merupakan geometri perantara dari senyawa porfirin dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasinya Pada dasarnya, spekstroskopi mempelajari tentang interaksi antara energi quantized (biasanya energi elektromagnetik) dengan materi. Pada segala transisi spektroskopi diantara keadaaan-keadaan energi (perubahan energi atau ΔE) diberikan persamaan 2.2 (Field, dkk., 2007)

Panjang gelombang (λ) berbanding terbalik dengan frekuensi (v) dan hal ini diberikan dalam persamaan 2.3 (Field, dkk., 2007):

$$v = \frac{c}{\lambda} \tag{2.3}$$

dimana, *c* adalah kecepatan cahaya dengan nilai 3×10^8 meter/detik. Sedangakan dalam spekstroskopi IR menggunakan bilangan gelombang/ *wavenumber* (\bar{v}), sehingga perlu dirubah dahulu ke dalam panjang gelombang (λ), dengan persamaan 2.4 (Pavia, D.L. ed., 2009):

$$\bar{v}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)}$$
.....(2.4)

dari persamaan 2.2, persamaan 2.3, dan persamaan 2.4, didapatkan persamaan energi dalam spekstroskopi IR sebagai berikut:

$$\Delta E = hv = h\frac{c}{\lambda} = h\bar{v}c.$$
(2.5)

dimana, *c* adalah kecepatan cahaya (m/s), *h* merupakan konstanta *Planck* (J.s), *v* adalah frekuensi dari energi elektromagnetik yang teradsobsi (Hz), \bar{v} adalah Bilangan gelombang (cm⁻¹), λ adalah panjang gelombang (cm)

Selanjutanya merupakan pembahasan penghitungan panjang/ sudut pada vibrasi, dengan menggunakan persamaan energi 2.5 pada spektroskopi IR. Dalam menentukan regangan yang dapat dilakukan oleh suatu senyawa sebelum berubah ke bentuk senyawa yang berbeda diperlukan kajian tentang vibrasinya. Kajian ini diperlukan untuk menentukan apakah suatu senyawa masih tergolongkan ke bentuk awalnya, tergolongkan ke bentuk vibrasi IR nya atau sudah tergolongkan ke senyawa yang berbeda. Pada ikatan kovalen, yang memiliki kesetimbangan yang dihasilkan oleh dua gaya, yaitu tarikan dan tolakan pada tingkat overlapping AOs dan antar inti/pusat atom. Hal ini secara bersamaan menentukan dari suatu bentuk fungsi energi potensial untuk panjang ikatan. Setiap atom diberikan karakteristik dari "radius/ jari-jari kovalen" untuk setiap panjang ikatan yang mungkin diprediksi dari perhitungaan. Pada jari-jari kovalen memiliki variasinya sendiri, tergantung pada orde ikatannya. Panjang ikatan tersebut dipengaruhi oleh hibridisasi keadaan atom-atom yang terikat. Semakin banyak karakter –s dalam hibrida AO semakin dekat ke inti dan semakin "gemuk" geometri sehingga overlapnya efektif akan membutuhkan pendekatan yang lebih dekat (Isaacs, 1995).

Hukum hooks dituliskan sebagai berikut:

F = kx.

Dimana gaya (F) yang dilakukan sebanding dengan konstanta gaya (k) yang digunakan dikalikan dengan jarak perpindahan yang ditempuh (x). Jika gaya yang dilakukan adalah gaya pemulihan maka persamaan diatas diberikan tanda negatif.

Konstanta gaya (k) adalah suatu ukuran gaya pemulihan yang dihasilkan dari ekstensi/ perpanjangan pada suatu ikatan atau tekukan ikatan atom. Oleh sebab itu konstanta gaya dapat mencirikan suatu kekakuan dari ikatan kovalen. Adapun rumus dari konstanta gaya sebagai berikut (Isaacs, 1995):

 $k = F \times x^{-1}$(2.7)

dan, karena W = F × x (Isaacs, 1995), dimana W adalah kerja penguluran panjang ikatan yang didapatkan dari energi gelombang elektromagnetik yang diserap untuk terjadinya vibrasi (E), maka didapatkan persamaan:

 $k = [\Delta E] \times [x^{-2}].$ (2.8)

dimana satuan dari *f* disini per unitnya adalah m dyne Å⁻¹ yang setara dengan aJ Å⁻², serta nilai dari 1 aJ = 10^{-18} Joule. Sehingga dari persamaan 2.8 didapatkan persamaan untuk pencarian vibrasi dari suatu senyawa adalah (Isaacs, 1995):

$$x = \sqrt{\frac{\Delta E}{k}}.$$
(2.9)

Pencarian vibrasi ini bertujuan untuk menentukan rentang vibrasi (panjang maupun sudut) yang terjadi pada suatu senyawa. Setelah didapatkan persamaan 2.10, kita masukan persamaan untuk energi (E), yaitu persamaan 2.5, sehingga kita mendapatkan persamaan:

$$x = \sqrt{\frac{h_{\lambda}^{c}}{k}}....(2.10)$$

Nilai "x" (atau length/panjang) disini bergantung pada konstanta gaya (k) yang digunakan dalam penghitungan. Adapun nilai konstanta gaya yang digunakan dalam perhitungan penelitian kali ini, diberikan pada Tabel 2.2 untuk mode regangan (*stretching*), Tabel 2.3 untuk mode sudut dan mode torsi sedangkan nilai IR yang digunakan ada di Tabel 2.4 (Isaacs, 1995).

(Isaacs, 1995).		
Ikatan	k (aJ/Å ⁻²)	
С-Н	4,53	
C-C	4,45	
C=C	10,8	
C-N	4,7	
N-H	6,2	

Tabel 2.2 Konstanta gaya (f) pada beberapa vibrasi regangan untuk ikatan kovalen (Isaacs, 1995).

KOVAICII (ISaacs, I	. , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Ikatan	k (aJ/Å ⁻²)	Vibrasi
-Me (S)	0,58-0,68	Sudut ikatan
-Me (A)	0,53-0,55	Sudut ikatan
-Me (rock)	0,63-0,85	Sudut ikatan
C-CH ₂ -C	0,94	Sudut ikatan
C-O-C	1,21	Sudut ikatan
R-CH ₂ -OCH ₂ -	0,098	Sudut Torsi
R-CH ₂ -SCH ₂ -	0,045	Sudut Torsi

Tabel 2.3 Konstanta gaya (f) pada vibrasi sudut dan vibrasi torsi untuk ikatan kovalen (Isaacs, 1995).

Tabel 2.4 Rentang nilai IR	(energy vibrasi)	pada berbagai	mode vibrasi	(Socrates,
2001).				

Group fungsi	Daerah (cm ⁻¹)	Intensitas	Keterangan
C=C	1680-1620		
C-C	1130-1175		
C-H	3000-2800		
C-N			
N-H			
С			
-OCH ₂ -	1400-1360	m	Vibrasi wagging
$C(CH_3)_2$	1150-1130	V	Vibrasi rocking (Vibrasi
			kerangka C-C alkana
			untuk gugus fungsi
			alkana)
(Unsat.)-CH ₃	1130-1000	w-m	Vibrasi rocking
	1060-900	w-m	Vibrasi rocking
	245-120		Vibrasi Torsi
Eter aliphatik, -OCH ₃	1200-1185	m-w	Vibrasi Rocking
			_
Eter aliphatic	~430		Vibrasi deformasi C-O-C

2.8. Pendekatan dalam PES

Dijelaskan pada sub-bab 2.6, dimana dengan pendekatan teoritik dapat memperoleh karatkteristik pada PES. Pendekatan-pendekatan ini menggunakan dasar mekanika kuantum. Penggunaan dasar-dasar mekanika kuantum dalam kimia kuantum bermanfaat untuk menentukan beberapa sifat molekul. Pengkajian tentang partikel-partikel yang mempunyai ukuran mikro (seperti elektron, inti, atom dan molekul) yang memiliki sifat dan perilaku yang tidak bisa dijelaskan dalam mekanika klasik, sehingga hal ini dipelajari dalam mekanika kuantum. Mekanika Kuantum dibagi menjadi dua metode yaitu *ab initio* dan semiempirik. *Ab initio* dan semiempirik mempunyai perbedaan pada prinsipnya. Pada *Ab initio* persamaan yang ada diselesaikan secara eksak dan seluruh elektron yang ada pada suatu atom dikalkulasikan/ diperhitungkan, hal ini berakibat pada lamanya waktu yang diperlukan untuk menyelesaikan perhitungan, sedangkan pada semiempirik tidak semua persamaan diselesaikan dengan secara eksak dan elektron yang dikalkulasi hanya elektron valensi saja. Perbedaan ini berakibat pada keakuratannya, *ab initio* lebih akurat daripada semiempirik walaupun butuh waktu yang lebih lama. Kali ini kita akan berfokus pada metode *ab initio*. Persamaan dasar pada kimia kuantum merupakan persamaan Schrödinger. Pada tahun 1982, Hartree mengusulkan metode untuk menyelesaikan persamaan sistem berelektron banyak. Opertor Hamiltonian pada atom helium adalah sebagai berikut;

Hartree menyarankan pendekatan elektron independen yang mendekati potensial rata-rata sebagai potensial efektif. Pada pendekatan ini operator Hamiltonian dibagi menjadi beberapa term elektron yang berbeda;

$$\hat{H} = \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} + V_{ne}(r_1) + V_{eff}(r_1) \right] + \left[-\frac{\nabla_2^2}{2} + V_{ne}(r_2) + V_{eff}(r_2) \right]$$
$$= \hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2).....(2.12)$$

dimana $\hat{h}(r_i)$ adalah operator Hamiltonian untuk elektron ke-i. Pada operator Hamiltonian ini, fungsi gelombang ini direpresentasikan sebagai hasil dari fungsi gelombang elektronik yang berbeda.

$$\psi(r_1, r_2) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)....(2.13)$$

untuk mendapatkan kumpulan fungsi gelombang satu elektron yang membuat nilai harapannya stasioner, digunakanlah metode variasi pada ekspansi operator Hamiltonian dan persamaan Schrodinger.

Karena nilai eigen dari ε_i diinterpretasikan sebagai energi eigen untuk gerak elektron ke-i, fungsi gelombang total dapat diperoleh dengan menyelesaikan `persamaan eigen untuk setiap elektron. Fungsi gelombang satu elektron ini dan energi eigen yang bersesuaian, masing-masing disebut energi orbital dan energi orbital. Persamaan ini juga menunjukkan bahwa energi eigen total adalah jumlah energi orbital yang berhubungan dengan gerakan elektronik yang berbeda,

 $\widehat{H}\psi = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\phi_1\phi_2 = \varepsilon\psi.$ (2.15)

Teori inilah yang disebut dengan metode Hartree.

2.8.1. Pendekatan Teori Hartree–Fock

Pada tahun 1930, Fock menerapkan determinan Slater pada metode Hartree dan mengusulkan metode Hartree – Fock, yang merupakan salah satu teori inti dalam kimia kuantum. Slater juga menyarankan metode yang sama secara independen di tahun yang sama. Metode ini menggunakan fungsi antisimetris untuk memenuhi dari prinsip Pauli. Adapun persamaan dari Slater determinan yang digunakan pada contoh atom N yaitu;

untuk mempermudah persamaan ini, kita menggunakan sistem closed-shell (kulit tertutup), di mana orbital N ditempati oleh elektron dua per dua/berpasangan. Determinan Slater untuk sistem closed-shell (kulit tertutup) diberikan dari pendefinisian orbital sebagai fungsi koordinat spasial dan spin. Karena elektron tidak dapat dibedakan dan orbital spasial yang sama digunakan untuk spin alfa dan beta, maka operator pada satu elektron adalah (Tsuneda, 2014)

$$(Operator satu \ elektron) = 2\sum_{i}^{n} \int d^{3}r \phi_{i}^{*}(r) \left\{-\frac{1}{2}\nabla^{2} + V_{nr}(r)\right\} \phi_{i}(r)$$
$$= 2\sum_{i}^{n} h_{i}.....(2.17)$$

dan untuk operator dua elektron adalah

$$(Operator dua \ elektron) = \sum_{i=j}^{n} (2J_{ij} - K_{ij})....(2.18)$$

dengan nilai ekspektasi operator Hamiltonian dan prinsip variasi digunakan dalam operator Hamiltonian, persamaan untuk operator satu elektron dan dua elektron menjadi;

dari persamaan 2.21 mengindikasikan konjugat kompleks pada persamaan 2.20 yang merupakan ciri dari operator Hermitian. Maka nilai energi eigennya;

dan matriks Fock didefinisikan sebagai;

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j}^{n} (2\hat{f}_{j} - \hat{K}_{j}).....(2.22)$$

sehingga kita mendapatkan persamaan satu elektron yang diturunkan menjadi;

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i....(2.23)$$

persamaan inilah yang dinamakan dengan Hartree-Fock (Tsuneda, 2014).

Karena operator Fock meliputi efek-efek dari semua elektron lain terhadap elektron 1, hal ini menjelaskan pembentukan bergantung pada fungsi gelombang dari elektron-elektron itu. Untuk memprosesnya, kita harus menduga bentuk awal dari fungsi-fungsi gelombang itu, gunakan fungsi-fungsi gelombang tersebut pada definisi operator Fock dan selesaikan persamaan Hartree fock. Proses tersebut kemudian dilanjutkan dengan menggunakan fungsi gelombang baru yang ditemukan hingga tiap siklus mencapai perhitungan energi dan fungsi gelombang yang tidak berubah. Istilah dari *self-consistent field* (SCF: medan konsisten mandiri) berasal dari kondisi ini (Atkins & De Paula, 2010).

2.8.2. Pendekatan Teori Ab Inito

Teori ab initio merupakan teori dari turunan potensial. Ab initio dalam bahasa latin bermakna "dari awal". Potensial efektif yang sesuai dengan fungsi gelombang di Persamaan. 2.14 diturunkan sebagai;

$$V_{eff}(r_i) = \sum_j \int d^3 r_j \frac{|\phi_i(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} \dots$$
(2.24)

Penyelesaian persamaan ab initio Hartree ini sedikit rumit karena potensial efektif pada Persamaan. 2.9 diwakili oleh fungsi gelombang gerakan elektronik lainnya. Hal ini menandakan, Persamaan. 2.15 merupakan persamaan nonlinier di mana operator bergantung pada penyelesaian persamaan 2.9. Hartree menggunakan metode self-stable field (SCF) untuk penyelesaian persamaan 2.9 Metode ab initio Hartree memproduksi ulang bentuk orbital atom yang identik dengan bentuk teori terbaru yang memperhitungkan korelasi elektron. Akan tetapi ditemukan fakta jika energi yang dihasilkan oleh metode ini tidak sesuai untuk digunakan dalam analisis reaksi dan sifat kimia akibat pengabaian interaksi pertukaran elektron

2.8.3. Teori RHF dan UHF

Pada tahun 1951 Roothaan (seorang peneliti IBM) mengembangkan metode penyelesaian persamaan Hartree-Fock. Metode Roothaan secara dramatis mengurangi waktu komputasi dari kalkulasi Hartree-Fock untuk mewujudkan kalkulasi keadaan elektronik dari molekul umum. Persamaan Roothaan ini disebut dengan Teori *Restricted Hartree-Fock* (RHF) disebut juga *closed-shell*.

Berdasarkan persamaan LCAO-MO, orbital molekul $\{\phi_i\}$ dapat diperluas sebagai;

$$\phi_i(r) = \sum_{p=1}^{n_{AO}} \chi_p(r) \mathcal{C}_{pi}.....(2.25)$$

dengan n_{AO} adalah jumlah orbital atom. Pengembangaan koefisien C_{pi} disebut koefisien orbital molekul (MO). Meskipun $\{\chi_p\}$ pada dasarnya adalah himpunan orbital atom, akan lebih efisien dan umum untuk menggunakan fungsi basis yang

memodelkan orbital atom. Dengan menggunakan ekspansi orbital molekul, persamaan Hartree – Fock diubah menjadi persamaan matriks,

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i.....(2.26)$$

Mempertimbangkan molekul kulit terbuka yang mengandung elektron tak berpasangan, orbital spin harus dipertimbangkan secara eksplisit. Sebagai metode sederhana untuk menghitung keadaan elektronik molekul kulit terbuka dikembangkanlah metode *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF) oleh *Pople* dan *Nesbet* yang secara independen menangani orbital spatial/ ruang untuk spin alfa dan beta.

Dalam metode UHF, persamaan Hartree-Fock ditransformasikan menjadi persamaan simultan untuk elektron berspin alfa dan beta,

$$\hat{F}_{\alpha}\phi_{i\alpha} = \varepsilon_{i\alpha}\phi_{i\alpha}$$
 dan $\hat{F}_{\beta}\phi_{i\beta} = \varepsilon_{i\beta}\phi_{i\beta}.....$ (2.27)

sedangkan operator Fock yang bergantung pada spin diberikan sebagai

dimana n_{σ} adalah σ adalah jumlah elektron spin σ dan $\sigma' \neq \sigma$. Perhatikan bahwa setiap elektron memiliki interaksi Coulomb tetapi tidak ada interaksi pertukaran spin elektron yang berlawanan. Sejak awal, persamaan UHF merupakan bentuk dari metode Roothaan yang diberikan oleh persamaan simultan;

$$\hat{F}_{\alpha}C_{i\alpha} = \varepsilon_{i\alpha}SC_{i\alpha}$$
 dan $\hat{F}_{\beta}C_{i\beta} = \varepsilon_{i\beta}SC_{i\beta}.....$ (2.29)

2.9.*Photochemistry Reaction Funnel*

Photochemistry Reaction Funnel atau bahasa Indonesianya disebut dengan "Corong" reaksi fotokimia merupakan kejadian pertemuan (titik terdekat) diantara dua keadaan PES (Es dan Gs). Pada tahun 1935 penelitian Evans, dkk mendefinisikan jalur reaksi keadaan dasar di suatu reaksi kimia setelah melakukan klarifikasi sifat dari keadaan transisi alamim. Saat ini konsep dari mekanistik dasar (yang dikenal oleh para ahli kimia) adalah sebagai titik "sadel" orde pertama di keadaan dasar PES, dimana keadaan transisinya berada di titik *maxima* pada sepanjang koordinat dari reaksi tunggal yang menyambungkan produk dengan reaktan sebagai *local minima* di PES. Transformasi kimia pada rekasi fotokimia sering terjadi pada struktur/skema ketika energetika PES antara keadaan tereksitasi dengan keadaan dasarnya berdekatan atau bahkan *degenerate* (sama). Disebutnya sebagai "Corong" pada fotokimia karena persimpangan PES yang paling umum terjadi adalah persimpangan kerucut/ *conical intersection* (CI). *Conical intersection* memainkan peran penentu yang sama untuk mekanisme dalam reaksi fotokimia

Ketika *decay*/ peluruhan terjadi secara non-radiatif, kejadian ini mengisyaratkan terjadinya corong fotokimia. Kejadian ini dikenal juga sebagai *radiationless decay*, sebuah peluruhan dari suatu keadaan tereksitasi ke keadaan dasar tanpa mengemisikan energi radiasi. *Conical intersection* memberikan kita gambaran terhadap PES keadaan tereksitasi dan dasar saat dalam keadaan *degenerate*. Informasi yang didapat dari diketahuinya bentuk dari corong fotokimia pada porfirin sebagai pertimbangan pembuataan dari suatu DSSC.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Komputasi, di Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi (Saintek) Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang. Dilaksanakan pada bulan Febuari 2021 sampai Maret 2021.

3.2. Alat

3.2.1. Piranti keras

Adapun proses penelitian ini, seluruhnya menggunakan komputer personal (PC) di laboratorium komputasi dengan spesifikasi PC berikut: *processor intel core* i7, dengan *peripheral computer* (VGA) intel HD *Graphics* 3000, memori akses acak (RAM) 4 GB, dan piranti penyimpanannya sebesar 600 GB.

3.2.2. Piranti lunak

Piranti lunak (*software*) yang dipergunakan selama proses penelitian ini berlangsung menggunakan sistem operasi (OS) Windows 7 Home dengan sistem 64-bit, dengan perhitungan menggunakan aplikasi Gaussian 03W versi 6.0 © 1995-2004, GaussView 5.0.8 © 2000-2008, dan HyperChem 8.0.8 © 1995-2009.

3.3. Bahan

Bahan-bahan yang akan dipergunakan selama proses penelitian berupa struktur dari molekul porfirin yang dibuat menggunakan *software* GaussView 5.0.8 berdasarkan data dari struktur molekul pada kristal porfirin yang digambarkan oleh Webb & Fleischer (1965)

3.4. Tahapan penelitian

Tahapan-tahapan yang akan dilakukan dalam penelitian ini sebagai berikut:

- a) Penentuan rentang vibrasi yang terjadi pada suatu senyawa/ molekul
- b) Pembangunan struktur molekul reaksi pada pembentukan porfirin Gs (*Ground State*) ke porfirin Es (*Excited State*).
- c) Pembuatan grafik *PES* fototransformasi porfirin Gs ke porfirin Es.

3.5. Langkah Kerja

3.5.1. Penentuan Rentang Vibrasi Wajar Ikatan Molekul

Penentuan rentang vibrasi yang dipergunakan dalam penelitian ini berdasarkan data nilai konstanta gaya yang tersedia pada buku *Physical organic chemistry* (Isaacs, Neil S. 1995), serta dipadukan dengan data IR dari buku *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* (Socrates, George. 2001) dan dihitung dalam *Microsoft Excel* 2013.

Langkah pertama yang dilakukan dalam perhitungan rentang vibrasi IR adalah pembuatan tabel di Microsoft excel. Langkah kedua adalah pemilihan senyawa/ molekul berdasarkan ada tidaknya data konstanta gaya dari senyawa/ molekul pada buku *Physical organic chemistry*. Setelah didapatkan nilai konstanta gaya pada jenis vibrasi tertentu (vibrasi ulur atau tekuk) pada senyawa/ molekul tertentu ini, kemudian dimasukan ke dalam tabel urutan ke-1 dan ke-8 di *Microsoft Excel* untuk didata jenis senyawa/ molekul dan konstanta gaya yang dipakai. Langkah selanjutnya adalah pengambilan data nilai IR pada *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* yang disesuaikan dengan data senyawa yang telah diperoleh sebelumnya. Pengambilan data nilai IR ini berdasarkan gugus senyawa yang dipakai dan jenis vibrasinya. Setelah didapatkan rentang nilai IR yang sesuai dengan senyawa dan jenis vibrasinya, kemudian dilakukan pendataan nilai IR tersebut ke dalam tabel excel pada urutan ke-2

Langkah selanjutnya adalah memasukkan data konstanta Planck (6.626 × 10^{-34}), nilai dari kecepatan cahaya ($3 \times 10^8 m/s$) ke dalam tabel excel dan melakukan perhitungan pada tabel, adapun rumus perhitungan yang dipakai pada setiap tabel adalah sebagai berikut:

a) Panjang gelombang (cm) = 1/ Panjang gelombang (/cm)

b) Panjang gelombang (m) = Panjang gelombang (cm) / 100

c) Energi = Konstanta Planck x (Kecepatan cahaya / panjang gelombang (m))

d) Konstanta gaya (J/Amstrong²) = Konstanta gaya (aJ/Amstrong²) x 10^{-18}

e) Nilai selisih jarak (Amstrong²) = Energi/ Konstanta gaya (J/Amstrong²)

f) Nilai selisih jarak (Amstrong) = $\sqrt{\text{Nilai selisih jarak (Amstrong}^2)}$

3.5.2. Penentuan Struktur Geometri Molekul Porfirin Tereksitasi

Setelah menghitung rentang vibrasi yang terjadi, dipersiapkan struktur yang akan dipakai berasarkan refrensi dari struktur kristal porfirin (Webb, 1965) untuk dioptimasi. Optimasi geometri dilakukan pada level teori HF/6-31g (d,p). Setelah dibuka aplikasi Gaussview, dilakukan persiapan struktur dengan cara klik menu

File, kemudian New dipilih create molecule group atau dengan menekan tombol Ctrl+N. Setelah itu dibuat struktur berdasarkan refrensi struktur porfirin sebelumnya, langkah selanjutnya pada GaussianView untuk membuat struktur molekul yang akan dioptimasi adalah pada jendela GaussianView klik pada menu Calculate dan pada pilihannya, pilih opsi Gaussian Calculation Setup () atau dengan menekan tombol Ctrl+G. Pada menu Job Type pada perhitungan Gaussian Calculation Setup dipilih opsi Optimization, selanjutnya pada menu Method pilih opsi Ground State; Hartree-Fock, dan Defalut spin pada urutan "Method", kemudian pilih basis set 6-31G (d,p), dengan charge yang digunakan bernilai 0 untuk keadaan dasar, +1 untuk keadaan tereksitasi radikal +1, dan +2 untuk keadaan tereksitasi +2. Spin yang digunakan adalah singlet untuk porfirin keadaan dasar dan keadaan tereksitasi +2, dan *doublet* untuk porfirin keadaan tereksitasi radikal +1. Struktur molekul yang dioptimasi kemudian diberikan nama/ spesifikasinya pada menu Title. Setelah dilakukan persiapan optimasi, dilakukan Setelah didapatkan nilai dari data-data energi dari keseluruhan proses iterasi optimasi. Dilakukan penyimpanan sesuai data file optimasi yang dilakukan. Perubahan geometri molekul porfirin antara keadaan dasar dan keadaan terkesitasi radikal +1 dikarakterisasi berdasarkan kesesuaian terhadap nilai rentang vibrasi wajar ikatannya atau tidak.

Setelah didapatkan data-data nilai rentang vibrasi yang terjadi pada IR berdasarkan refrensi, selanjutnya dilakukan 2 pengukuran variable, yaitu; sudut ikatan, dan sudut torsi yang terjadi pada porfirin Gs dan porfirin Es, apabila salah satu dari kedua variabel ini terdapat nilai data yang melebihi rentang nilai vibrasi wakar pada perhitungan 3.5.1., diasumsikan bahwa struktur tersebut adalah struktur baru.

3.5.3. Pembangunan Variasi Struktur Molekul untuk Memplotkan Potential Energy Surface (PES) Porfirin

Langkah selanjutnya adalah pembuatan plot reaksi untuk transisi pada porfirin *ground state* dan porfirin tereksitasi. Akhir dari transisi ini adalah terbentuknya struktur molekul porfirin tereksitasi (pada keadaan tereksitasi radikal +1), dengan pengambilan titik plot reaksi berjumlah 10 pada tiap variablenya. Ke-10 titik plot reaksi ini adalah varian yang dipakai dalam pembuatan PES.

Perubahan yang terjadi pada porfirin Gs dan porfirin Es memerlukan analisis data terlebih dahulu sebelum dilakukannya variasi perubahaan. Analisis ini dilakukan untuk menentukan pada atom mana saja perubahan geometri porfirin Gs ke porfirin Es terjadi.

Langkah selanjutnya adalah pembentukan struktur molekul sesuai dengan variasi yang telah dianalisis. Perubahan struktur dasar dari porfirin untuk variasi dilakukan dengan GaussView 5.0.8 dengan cara *open file* porfirin Gs teroptimasi, pada bar *builder* klik simbol *modify angle* () buat penyesuaian sudut ikatan, dan untuk penyesuaian sudut torsi dengan mengklik *modify dihedral* (), setelah itu pada jendela *molecule group* diklik 3 (tiga) atom untuk menyesuaikan sudut ikatan, contohnya atom C₁₄, C₁₃, dan H₃₄ untuk menyesuaikan ikatan C₁₄-C₁₃-H₃₄. Lalu penyesuaian sudut torsi dilakukan dengan cara mengklik 4 (empat) atom target, contohnya atom C₁₅, atom C₁₄, atom N₂₃ dan atom H₃₈ untuk menyesuaikan sudut torsi dari C₁₅-C₁₄-N₂₃-H₃₈.

3.5.4. Perhitungan PES Fototransformasi Porfirin

Perhitungan titik PES dilakukan pada level teori UHF/6-31g (d,p) untuk keadaan ground state dan excited state. Perhitungan ini dilakukan dengan menggunakan program Gaussian untuk seluruh variasi struktur molekul, menggunakan perhitungan *single point* untuk memperoleh data E_{SCF} pada setiap struktur molekul. Setelah open file pada GaussianView buat struktur molekul yang akan dihitung. Di jendela GaussianView klik pada menu Calculate dan pada pilihannya, pilih opsi Gaussian Calculation Setup (tombol Ctrl+G. Pada menu Job Type pada perhitungan Gaussian Calculation Setup dipilih opsi Energy, selanjutnya pada menu Method pilih opsi Ground State; Hartree-Fock, dan Unrestricted pada urutan "Method", kemudian pilih basis set 6-31G(d,p), dengan spin yang digunakan adalah singlet untuk kedua porfirin, lalu charge bernilai 0 pada porfirin Gs dan charge bernilai +1 untuk porfirin Es. Struktur molekul yang dihitung diberikan nama/ spesifikasinya pada menu Title. Setelah didapatkan nilai dari data-data energi dari keseluruhan proses iterasi, akan dibentuklah grafik PES, grafik ini berisi tiga variabel, yaitu: energi, sudut ikatan (θ), dan sudut torsi (τ).

3.5.5. Analisis integrasi Islam dan Sains

Di lakukan pengamatan serta analisis dari hasil pembuatan PES dan plot corong tersebut, analisis yang dilakukan melibatkan integrasi Islam menggunakan Al-Qur'an dan Hadist. Hal ini di lakukan untuk mendapatkan hasil secara ilmiah serta didapatkan nilai ke-Islamannya.

BAB IV

HASIL PENELITIAN

4.1. Perhitungan Rentang Vibrasi Wajar Ikatan Molekul

Ikatan kovalent merupakan salah satu jenis ikatan yang ada pada senyawa organik dan anorganik. Pada keadaan dasar, ikatan pada senyawa mengalami vibrasi yang lebih besar, ketika senyawa menyerap radiasi inframerah dan menghasilkan panjang gelombang yang khas. Panjang gelombang tersebut mengakibatkan naiknya vibrasi ikatan pada senyawa ini.

Ikatan-ikatan pada senyawa memiliki penyerapan panjang gelombang yang berbeda-beda tergantung pada jenis ikatan dan vibrasi yang terjadi. Vibrasi terbagi menjadi dua jenis, yaitu vibrasi pada panjang ikatan dan vibrasi pada sudut ikatan. Vibrasi memiliki perhitungan tersendiri guna mengetahui batas ikatan dalam keadaan dasar dan/atau perubahan ke keadaan lebih tinggi (tereksitasi). Perhitungan rentang vibrasi dilakukan melalui pemilihan nilai vibrasi, dalam hal ini adalah pemilihan bilangan gelombang pada database hasil FTIR yang kemudian diinput dalam tabel di Microsoft Excel. Selanjutnya, data yang telah diinput diperhitungkan menggunakan ketentuan data konstanta *force* untuk menentukan besaran persen dari perubahan vibrasi yang sedang terjadi.

4.1.1. Perubahan Panjang Ikatan Wajar dalam Vibrasi

Perubahan panjang ikatan pada atom, diperhitungkan berdasarkan database yang diambil pada ikatan panjang atom C-N, C-C, C=C, C-H, dan N-H. Penggunaan kelima jenis ikatan ini dipilih karena telah diketahui nilai konstanta forcenya. Kemudian, hasil perhitungan dari kelima jenis ikatan tersebut diinput dalam bentuk tabel perhitungan energi dalam Microsoft Excel yang dapat dilihat pada tabel 4.1.

Pada tabel 4.1, terdapat 6 kolom gugus fungsi yang diisi secara berurutan dari sisi kiri ke kanan, diikuti dengan nilai bilangan gelombang dalam satuan cm⁻¹, nilai energi dari setiap bilangan gelombang, jenis ikatan yang digunakan koefisien forcenya, nilai koefisien force yang digunakan pada jenis ikatan tertentu, dan nilai panjang ikatan yang telah mengalami perubahan panjang. Perhitungan kolom energi, dilakukan dengan memasukan data bilangan gelombang, konstanta planck, dan kecepatan cahaya pada persamaan 2.5. Sedangkan, perhitungan nilai di kolom Panjang ikatan, dilakukan dengan dengan memasukkan data Energi (pada kolom energi) dan koefisien force sesuai dengan jenis ikatannya pada persamaan 2.10.

Berdasarkan uraian perhitungan kolom energi diatas, didapatkan nilai panjang dari ikatan ketika mengalami perubahan panjang (bervibrasi) berkisar antara 0,05 Amstrong hingga 0,1 Amstrong tergantung pada jenis ikatan dan bilangan gelombangnya.

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (/cm)	Energi (Joule)	Jenis ikatan	Koefisien Force (Jarak) (aJ/ Ų)	Selisih Panjang Ikatan terhadap panjang ikatan umumnya (Å)
C-C	1680	$3,34 \times 10^{-20}$	C=C	10,8	0,055606954
C-C	1620	$3,22 \times 10^{-20}$	C=C	10,8	0,054604945
NI II	3500	$6{,}96\times10^{-20}$	N-H	6,2	0,105931353
19-11	3200	$6,\!36\times10^{\text{-}20}$	N-H	6,2	0,101289747
CN	1190	$2,37 \times 10^{-20}$	C-N	4,7	0,07094322
C-N	1170	$2,33 imes 10^{-20}$	C-N	4,7	0,070344532
C-C	1175	$2,34 \times 10^{-20}$	C-C (R-CH ₂ -CH ₂ -R)	4,45	0,072447812
	1130	$2,25 \times 10^{-20}$	C-C (R-CH ₂ -CH ₂ -R)	4,45	0,07104697
C II	3000	$5{,}96\times10^{-20}$	C-H (R-CH ₂ -R)	4,53	0,114735515
С-П	2800	$5,57 \times 10^{-20}$	C-H (R-CH ₂ -R)	4,53	0,110845038

Tabel 4.1 Tabel perhitungan nilai energi dan panjang ikatan

Tabel 4.2 Database panjang ikatan secara eksperimen dari ccbdb.nist.gov

Gugus Fungsi	Panjang ikatan rata-rata (Å)	Maksimal (Å)	Minimal (Å)
C=C	1,334	1,382	1,243
N-H	1,009	1,090	0,836
C-N	1,416	1,492	1,347
C-C	1,508	1,596	1,37
C-H	1,091	1,14	0,931

Tabel 4.3 Perhitungan persen vibrasi pada gugus fungsi di panjang gelombang tertentu

	Nilai selisih	ı panjang jar	ak ikatan	Nilai Persen tarik-ulur panjang ikatan			
Gugus Fungsi	Selisih Panjang Ikatan terhadap panjang ikatan umumnya pada bilangan gelombang teratas	Selisih Panjang Ikatan terhadap panjang ikatan umumnya pada bilangan gelombang terbawah	Selisih Panjang Ikatan terhadap panjang ikatan umumnya pada bilangan gelombang rata-rata	Persen perubahan Panjang ikatan teratas	Persen perubahan Panjang ikatan terbawah	Persen perubahan Panjang ikatan rata-rata	
C=C	0,055607	0,054605	0,055106	4%	4%	4%	
N-H	0,105931	0,10129	0,103611	10%	12%	10%	
C-N	0,070943	0,070345	0,070644	5%	5%	5%	
C-C	0,072448	0,071047	0,071747	5%	5%	5%	
C-H	0,114736	0,110845	0,11279	10%	12%	10%	
	Rata	a-rata			7%		

Berdasarkan tabel 4.1, dapat diketahui bahwa peneliti memerlukan data pembanding berupa data eksperimen untuk mengetahui berapa persen perubahan panjang yang terjadi pada suatu ikatan yang mengalami vibrasi saat mengabsorbsi energi. Sehubungan dengan itu, dibuat tabel 4.2 yang berisi database dari panjang ikatan secara eksperimen dari ccbdb.nist.gov. Data yang diambil, berupa panjang ikatan suatu gugus fungsi secara rata-rata dan panjang ikatan suatu gugus fungsi pada ikatan terjauhnya (maksimal) dan terdekatnya (minimal). Dari tabel 4.1 dan tabel 4.2, dibuat tabel 4.3 untuk melakukan perhitungan persen perubahan panjang yang dilakukan gugus fungsi tertentu.

Tabel 4.3 terdiri dari tujuh kolom, dengan rincian kolom pertama sampai ketiga berisi data dari tabel 4.1, yang mengalami perubahan urutan nilai panjang ikatan dalam bentuk horizontal. Pada kolom keempat, berisi perhitungan rata-rata dari panjang ikatan dari kolom kedua dan ketiga. Selanjutnya, pada kolom kelima berisi pengambilan nilai persen yang berasal dari pembagian nilai panjang ikatan pada bilangan gelombang teratas dengan panjang ikatan maksimal pada database dari tabel 4.2 kemudian dikali dengan 100%, kemudian, didapatkan nilai persen dari perubahan panjang yang terjadi saat suatu ikatan yang mengalami peregangan. Perhitungan serupa dilakukan pada kolom keenam dan ketujuh, yang menjadi pembedanya adalah memasukkan nilai bilangan gelombang dan panjang ikatan yang dimasukkan. Pada kolom keenam yang dimasukkan adalah yang bilangan gelombang terbawah dan panjang ikatan minimal, sedangkan pada kolom ketujuh adalah bilangan gelombang rata-rata dan panjang ikatan rata-rata.

Berdasarkan perhitungan yang telah dilakukan dalam tabel 4.3, dapat diketahui bahwa ikatan yang mengalami perubahan panjang terkecil, terjadi pada ikatan atom C=C, kemudian menghasilkan perubahan panjang ikatan 4% dari panjang ikatan pada database. Sedangkan, perubahaan panjang ikatan yang lebih besar, terjadi pada ikatan atom C-C dan C-N dengan perubahan 5%, dan perubahan panjang ikatan yang lebih besar terjadi pada ikatan C-H dan N-H.

4.1.2. Perubahan Sudut Ikatan dan Sudut Torsi Ikatan Wajar dalam Vibrasi.

Perubahan nilai sudut ikatan dihitung berdasarkan database ikatan ketika mengalami vibrasi, yaitu ; –CH₂NH₂; C-S-C; EtO–(eter); sedangkan untuk sudut torsi menggunakan gugus etil (CH₃-CH₂-R). Keempat jenis ikatan ini dimasukkan ke dalam tabel 4.4 untuk didapatkan nilai perubahan sudut ikatannya.

Terdapat tiga perhitungan yang dilakukan pada tabel 4.4, yaitu perhitungan pada kolom panjang gelombang dengan satuan meter, kolom energi dengan satuan Joule dan kolom nilai sudut minimal, dan maksimal dengan satuan derajat (°). Pada kolom panjang gelombang, digunakan persamaan 2.4 untuk mendapatkan nilai panjang gelombang. Pada kolom energi digunakan persamaan 2.5 dengan memasukkan nilai panjang gelombang, konstanta planck, dan kecepatan cahaya yang telah diketahui sebelumnya, dan pada kolom nilai sudut minimal dan nilai sudut maksimal menggunakan persamaan 2.10, kemudian nilai radiannya dirubah menjadi sudut derajat dengan dikali 57,2958.

Terdapatnya dua kolom nilai sudut ini, dikarenakan penggunan koefisien forcenya. Pada kolom nilai sudut minimal menggunakan koefisien force terkecil

sedangkan pada kolom nilai sudut maksimal menggunakan koefisien force terbesarnya. Pada tabel 4.4 ini didapatkan bahwa vibrasi yang terjadi pada sudut ikatan paling kecilnya adalah 3,46° dan paling besarnya adalah 18,52°. Sedangkan pada sudut torsi ikatan nilai terkecilnya adalah 7,41° dan terbesarnya adalah 12,83°.

Gugus Fungsi	Bilangan Gelomba -ng (/cm)	Panjang gelombang (m)	Energi (Joule)	Jenis ikatan	Koefisien force (aJ/rad²)	Nilai sudut minimal (°)	Nilai sudut maksimal (°)
Sudut ikatan							
Gugus metil	1465	$6{,}83\times10^{\text{-}6}$	$2{,}91\times10^{\text{-}20}$	(H-C-H)	0,53 - 0,55	13,43	13,18
asy	1440	$6,94 imes 10^{-6}$	$2{,}86\times10^{\text{-}20}$	(H-C-H)	0,53 - 0,55	13,32	13,07
Gugus metil	1390	$7{,}19\times10^{\text{-}6}$	$2{,}76\times10^{\text{-}20}$	(H-C-H)	0,58 - 0,68	12,51	11,55
sym	1370	$7{,}30\times10^{\text{-}6}$	$2,72 imes 10^{-20}$	(H-C-H)	0,58 - 0,68	12,42	11,47
~~~~~	2945	$3,40  imes 10^{-6}$	$5,85  imes 10^{-20}$	(-CH ₂ ) Asym	0,76 - 0,8	15,90	15,50
-CH ₂ NH ₂ (CH ₂ asym)	2915	$3,\!43  imes 10^{-6}$	$5,79 imes10^{-20}$	(-CH ₂ ) Asym	0,76 - 0,8	15,82	15,42
	2890	$3,46  imes 10^{-6}$	$5,74 \times 10^{-20}$	(-CH ₂ ) Sym	0,55 - 0,59	17,88	18,52
-CH ₂ NH ₂ (CH ₂ sym)	2850	$3,51 \times 10^{-6}$	$5,\!67  imes 10^{-20}$	(-CH ₂ ) Sym	0,55 - 0,59	17,75	18,39
C-S-C	250	$4{,}00\times10^{\text{-5}}$	$4{,}97\times10^{\text{-}21}$	C-S-C	1,36		3,46
EtO=(eter)	530	$1,89  imes 10^{-5}$	$1,05  imes 10^{-20}$	C-O-C	1,21		5,35
	410	$2,44  imes 10^{-5}$	$8,15  imes 10^{-21}$	C-O-C	1,21		4,70
Torsi							
Gugus etil	270	$3,70 \times 10^{-5}$	5,37 × 10 ⁻²¹	Met- CH ₂ -	0,107		12,83
(CH ₃ -CH ₂ -R)	180	$\textbf{5,}\textbf{56}\times10^{\textbf{-5}}$	$\textbf{3,58}\times10^{\textbf{-21}}$	Met- CH ₂ -	0,107		10,48
Gugus etil	150	$6{,}67\times10^{\text{-5}}$	$2{,}98\times10^{\text{-}21}$	Met- CH ₂ -	0,107		9,56
(CH ₃ -CH ₂ -R)	90	$1,11  imes 10^{-4}$	$1{,}79\times10^{21}$	Met- CH ₂ -	0,107		7,41

Tabel 4.4 Perhitungan perubahan sudut ikatan dan sudut torsi

Berdasarkan perhitungan rentang vibrasi yang terjadi pada panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut torsi ikatan, didapatkan bahwa suatu ikatan mulai digolongkan bervibrasi dari keadaan dasarnya ketika panjang ikatannya berkisar 4%-12%. Pada sudut ikatan batas toleransi vibrasinya adalah 3,46° dapat dibulatkan menjadi 4°, sedangkan pada sudut torsi ikatan batas toleransi dari vibrasinya 7,4°.
#### 4.2. Penentuan Geometri Porfirin Tereksitasi

Molekul porfirin merupakan senyawa yang salah satunya terdapat dalam tumbuhan. Ketika molekul porfirin mengadsorbsi energi IR, maka molekul tersebut akan mengalami vibrasi pada ikatan-ikatan molekulnya yang mengakibatkan perubahan geometri pada struktur porfirin tersebut. Terdapat beberapa upaya yang diperlukan untuk mengindentifikasi perubahan geometri ini, yaitu optimasi struktur porfirin pada keadaan dasar, keadaan tereksitasi radikal +1, dan tereksitasi +2. Optimasi geometri yang dilakukan menggunakan basis set 6-31g (d, p), dengan keadaan spin pada keadaan dasar dan tereksitasi +2 adalah singlet, sedangkan pada keadaan tereksitasi radikal +1 adalah triplet. Ketiga keadaan ini menggunakan metode perhitungan DFT. Hasil yang diambil dari optimasi ini adalah nilai panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut torsi ikatan untuk dilakukan analisis perubahan pada ketiga aspek tersebut. Analisis perubahan ini berupa perbandingan perubahan pada keadaan dasar terhadap keadaan tereksitasi radikal +1, perubahan pada keadaan tereksitasi radikal +1 terhadap keadaan tereksitasi +2, dan perubahan pada keadaan dasar terhadap keadaan tereksitasi +2. Analisis pada panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut torsi ikatan ditempatkan pada tiap tiga tabel, yaitu tabel 4.5, tabel 4.6, dan tabel 4.7 untuk porfirin pada keadaan dasar terhadap keadaan tereksitasi radikal +1, tabel 4.8, tabel 4.9, dan tabel 4.10 untuk porfirin pada keadaan tereksitasi radikal +1 terhadap keadaan tereksitasi +2. Sedangkan porfirin pada keadaan dasar terhadap keadaan tereksitasi +2 menggunakan tabel 4.11, tabel 4.12, dan tabel 4.13.

Nomor atom	Porfirin Keadaan dasar (Å)	Porfirin Keadaan tereksitasi radikal +1 (Å)	Selisih panjang ikatan (Å)	Perubahan panjang ikatan (%)	
R(14,15)	1,3493	1,403	0,0537	4%	
R(10,11)	1,3494	1,403	0,0536	4%	
R(9,24)	1,302	1,3531	0,0511	4%	
R(16,22)	1,302	1,353	0,051	4%	
R(6,24)	1,3853	1,3567	0,0286	2%	
R(19,22)	1,3852	1,3568	0,0284	2%	
R(5,6)	1,3501	1,3767	0,0266	2%	
R(19,20)	1,3502	1,3765	0,0263	2%	
R(9,10)	1,4365	1,4114	0,0251	2%	
R(15,16)	1,4365	1,4114	0,0251	2%	

Tabel 4.5 Selisih panjang ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi radikal +1

Tabel 4.6 Selisih sudut ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi radikal +1

leiek	Sitasi faulkal +1		
Nomor atom	Porfirin Keadaan dasar (°)	Porfirin Keadaan tereksitasi radikal +1 (°)	Selisih sudut ikatan (°)
A(8,9,10)	122,611	124,5523	1,941
A(15,16,17)	122,615	124,553	1,9381
A(14,15,33)	117,267	115,4321	1,8353
A(11,10,36)	117,263	115,4324	1,8305
A(10,9,24)	125,53	123,7136	1,816
A(15,16,22)	125,527	123,7122	1,8151
A(14,15,16)	125,547	127,31	1,7626
A(9,10,11)	125,55	127,3089	1,7593
A(12,11,23)	105,662	107,1632	1,5011
A(13,14,23)	105,664	107,1628	1,4984

Nomor atom	Porfirin Keadaan dasar (°)	Porfirin Keadaan tereksitasi radikal +1 ( °)	Selisih sudut torsi ikatan (°)
D(12,11,23,26)	-179,8637	-180,0042	0,1405
D(13,14,23,26)	179,8675	180,0046	0,1371
D(10,11,23,26)	0,122	-0,0014	0,1234
D(15,14,23,26)	-0,1096	0,0012	0,1108
D(8,9,10,11)	179,93	180,001	0,071
D(8,9,10,36)	-0,0666	0,0007	0,0673
D(13,14,15,16)	-179,9359	-180,0018	0,0659
D(15,14,23,11)	-179,9361	180,0042	0,0597
D(24,9,10,11)	-0,0569	-0,0019	0,055
D(24,9,10,36)	179,9465	-180,0022	0,0513

Tabel 4.7 Selisih sudut torsi ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi radikal +1

Pada tabel 4.5, perubahan panjang ikatan yang  $\geq 4\%$  pada porfirin terjadi pada ikatan atom di nomor 14-15, 10-11, 9-24, dan 16-22. Perubahan yang terjadi pada atom 14-15 dan atom 10-11 terjadi pada ikatan C=C dan perubahan yang terjadi pada atom 9-24 dan 16-22 terjadi pada ikatan C=N. Besarnya nilai perubahan panjang pada ikatan atom 14-15 adalah 0,0537 Å, ikatan 10-11 adalah 0,0536 Å, ikatan 9-24 adalah 0,0511 Å, ikatan 16-22 adalah 0,051 Å. Pada tabel 4.6, perubahan sudut yang terjadi pada porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi radikal +1 nilai terbesar dari perubahan sudut ikatan ini adalah 1,94° yang terjadi pada sudut ikatan atom nomor 8-9-10. Selanjutnya adalah perubahan sudut torsi ikatan yang terdapat pada tabel 4.7. Dua perubahan sudut torsi terbesar terjadi pada pirol-C dengan perubahan sudut torsi paling besar pada sudut torsi ikatan 12-11-23-26 dengan nilai 0,1405°. Perubahan-perubahan geometri pada porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi radikal +1 dapat dilihat pada gambar 4.1.



Gambar 4. 1. Perubahan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi radikal +1. (A) Perubahan panjang ikatan, (B) Perubahan sudut ikatan, (C) Perubahan sudut torsi ikatan.

Pada gambar 4.1 terdapat tiga gambar yang berbeda, pada gambar (A) merupakan perubahan pada panjang ikatan, dengan lingkaran merah adalah perubahan panjang terbesar. Gambar (B) adalah perubahan sudut ikatan dengan perubahan sudut ikatan terbesar diberi warna biru. Perubahan sudut torsi ikatan digambarkan pada gambar (C), dengan perubahan sudut torsi terbesarnya diberi warna hijau muda.

Berikutnya adalah perhitungan perubahan geometri yang terjadi pada porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 ke porfirin tereksitasi +2. Data yang diambil pada perubahan geometri yang terjadi adalah sepuluh data perubahan terbesar kemudian dimasukkan ke dalam tabel 4.8 untuk mengetahui perubahan panjang ikatan, tabel 4.9 untuk perubahan sudut ikatan, dan perubahan sudut torsi ikatan pada tabel 4.10.

Nomor atom	Porfirin Keadaan tereksitasi radikal +1 (Å)	Porfirin Keadaan tereksitasi +2 (Å)	Selisih panjang ikatan (Å)	Perubahan panjang ikatan (%)
R(4,5)	1,4381	1,3312	0,1069	7%
R(5,6)	1,3767	1,4681	0,0914	6%
R(3,4)	1,3782	1,4637	0,0855	6%
R(1,2)	1,3781	1,4527	0,0746	5%
R(14,15)	1,403	1,3312	0,0718	5%
R(6,24)	1,3567	1,2856	0,0711	5%
R(9,10)	1,4114	1,3406	0,0708	5%
R(2,3)	1,4064	1,3376	0,0688	5%
R(16,22)	1,353	1,2856	0,0674	5%
R(15,16)	1,4114	1,4681	0,0567	4%

Tabel 4.8 Selisih panjang ikatan porfirin antara keadaan tereksitasi radikal +1 dengan keadaan tereksitasi +2

Tabel 4.9 Selisih sudut ikatan porfirin antara keadaan tereksitasi radikal +1 dengan keadaan tereksitasi +2

Nomor atom	Porfirin Keadaan tereksitasi radikal +1 (°)	Porfirin Keadaan tereksitasi +2 ( °)	Selisih sudut ikatan (°)
A(7,6,24)	109,965	113,1661	3,2014
A(3,4,21)	107,984	105,1281	2,856
A(5,4,21)	124,249	126,9359	2,6872
A(15,16,17)	124,553	121,9614	2,5916
A(2,1,20)	127,767	125,2039	2,5626
A(1,20,19)	128,166	125,7595	2,4063
A(8,9,24)	111,734	109,3349	2,3992
A(5,6,7)	124,134	121,9608	2,1731
A(4,5,27)	115,03	117,1934	2,1638
A(10,9,24)	123,714	125,8678	2,1542

Nomor atom	Porfirin Keadaan tereksitasi radikal +1 (°)	Porfirin Keadaan tereksitasi +2 (°)	Selisih sudut torsi ikatan (°)
D(14,15,16,22)	0,0024	-0,063	0,0654
D(9,10,11,12)	180,0006	180,0627	0,0621
D(9,10,11,23)	-0,0027	0,0578	0,0605
D(14,15,16,17)	179,9984	179,9383	0,0601
D(33,15,16,22)	180,0021	179,9437	0,0584
D(5,4,21,25)	-0,0025	0,0512	0,0537
D(33,15,16,17)	-0,0018	-0,055	0,0532
D(36,10,11,12)	0,0008	0,0518	0,051
D(36,10,11,23)	179,9976	180,0469	0,0493
D(20,1,21,25)	0,002	-0,0332	0,0352

Tabel 4.10 Selisih sudut torsi ikatan porfirin antara keadaan tereksitasi radikal +1 dengan keadaan tereksitasi +2

Pada tabel 4.8, terdapat perubahan panjang ikatan yang  $\geq 4\%$  pada ikatan atom nomor 4-5, 5-6, 3-4, 1-2, 14-15, 6-24, 9-10, 2-3, 16-22, dan 15-16. Perubahan ini terjadi pada atom C-C konjugasi untuk ikatan 4-5, 14-15, 9-10, 2-3, dan 15-16. Atom C=C untuk ikatan 5-6, 3-4, dan 1-2, atom C-N konjugasi untuk ikatan 6-24 dan 16-22. Nilai perubahan panjang ikatan terjadi mulai dari 0,0567 Å hingga 0,106 Å, dengan nilai perubahan terbesar terjadi ikatan atom nomor 4-5. Selanjutnya pada tabel 4.9, yaitu 10 perubahan sudut ikatan terbesar. Perubahan sudut terbesar terdapat pada ikatan atom 7-6-24, dengan nilai 3,2°. Pada tabel 4.10, menampilkan data 10 perubahan sudut torsi terbesar yang terjadi dari porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 ke porfirin tereksitasi +2. Perubahan terbesar dari sudut torsi ikatan terjadi pada ikatan atom 14-15-16-22 dengan nilai 0,65°. Perubahan geometri yang terjadi pada tabel 4.8, tabel 4.9, dan tabel 4.10 dapat dilihat pada gambar 4.2.



Gambar 4. 2. Perubahan geometri porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 ke keadaan tereksitasi +2. (A) Perubahan panjang ikatan, (B) Perubahan sudut ikatan, (C) Perubahan sudut torsi ikatan.

Pada gambar 4.2 (A), perubahan panjang ikatan dengan warna merah menunjukan ikatan yang mengalami perubahan panjang paling besar. Gambar 4.2 (B) perubahan sudut ikatan dengan warna biru muda menunjukan ikatan yang mengalami perubahan sudut terbesar. Gambar 4.2 (C) merupakan perubahan sudut torsi ikatan dengan warna hijau muda merupakan ikatan yang mengalami perubahan sudut torsi terbesar.

Selanjutnya, pada perhitungan geometri dari porfirin keadaan dasar ke porfirin keadan tereksitasi +2, perubahan panjang ikatan dimasukkan ke dalam tabel

4.11, untuk perubahan sudut ikatan tersedia dalam tabel 4.12, sedangkan perubahan sudut torsi ikatan tersedia dalam tabel 4.13. Setiap tabel berisi sepuluh data perubahan geometri terbesarnya.

Nomor atom	Porfirin Keadaan dasar (Å)	Porfirin Keadaan tereksitasi +2 (Å)	Selisih panjang ikatan (Å)	Perubahan panjang ikatan (%)
R(5,6)	1,3501	1,4681	0,118	9%
R(9,24)	1,302	1,4057	0,1037	8%
R(6,24)	1,3853	1,2856	0,0997	7%
R(4,5)	1,4288	1,3312	0,0976	7%
R(9,10)	1,4365	1,3406	0,0959	7%
R(10,11)	1,3494	1,4422	0,0928	7%
R(3,4)	1,3899	1,4637	0,0738	5%
R(1,2)	1,3899	1,4527	0,0628	5%
R(2,3)	1,392	1,3376	0,0544	4%
R(11,23)	1,3653	1,3113	0,054	4%

Tabel 4.11 Selisih panjang ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi +2

Tabel 4.12 Selisih sudut ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi +2

tereksi	+2		
Nomor atom	Porfirin Keadaan dasar ( °)	Porfirin Keadaan tereksitasi +2 ( °)	Selisih sudut ikatan (°)
A(7,6,24)	109,331	113,1661	3,8355
A(12,11,23)	105,662	108,7565	3,0944
A(5,6,7)	124,591	121,9608	2,6302
A(8,9,24)	111,859	109,3349	2,5242
A(2,1,20)	127,687	125,2039	2,4826
A(4,5,27)	114,841	117,1934	2,3528
A(3,4,21)	107,451	105,1281	2,3224
A(1,20,19)	127,984	125,7595	2,2243
A(8,9,10)	122,611	124,7973	2,186
A(5,4,21)	124,856	126,9359	2,0795

Nomor atom	Porfirin Keadaan dasar (°)	Porfirin Keadaan tereksitasi +2 (°)	Selisih sudut torsi ikatan (°)
D(20,1,2,3)	180,136	180,000	0,140
D(12,11,23,26)	179,868	179,996	0,138
D(13,14,23,26)	0,122	180,006	0,122
D(10,11,23,26)	180,049	0,001	0,106
D(33,15,16,22)	-0,110	179,944	0,100
D(15,14,23,26)	0,031	-0,010	0,086
D(33,15,16,17)	180,064	-0,055	0,082
D(15,14,23,11)	179,985	179,982	0,077
D(9,10,11,12)	179,957	180,063	0,072
D(3,4,21,25)	0,038	180,030	0,071

Tabel 4.13 Selisih sudut torsi ikatan porfirin antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi +2

Pada tabel 4.11, nilai perubahan panjang terbesarnya 0,118 Å pada ikatan atom nomor 5-6. Perubahan panjang terjadi antara 0,054 Å sampai 0,118 Å. Pada perubahan sudut ikatan yang terdapat pada tabel 4.12 terjadi antara 2,07° - 3,84° dengan nilai perubahan terbesarnya adalah 3,84° pada ikatan atom nomor 7-6-24. Pada perubahan sudut torsi ikatan, diketahui perubahan sudut torsi berkisar antara 0,071° hingga 0,14° dalam tabel 4.13, yang mana perubahan sudut terbesarnya terjadi pada ikatan atom nomor 20-1-2-3. Perubahan geometri yang terjadi pada porfirin keadaan dasar ke porfirin keadaan tereksitasi +2, dapat dilihat pada gambar 4.3.



Gambar 4. 3. Perubahan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi +2. (A) Perubahan panjang ikatan, (B) Perubahan sudut ikatan, (C) Perubahan sudut torsi ikatan

Pada gambar 4.3 terdapat tiga gambar memiliki warna berbeda. Gambar 4.3 (A) merupakan perubahan geometri pada panjang ikatan, dengan warna merah menandakan perubahan panjang terbesarnya dan warna biru merupakan perubahan panjang yang lainnya. Perubahan sudut ikatan digambarkan pada gambar 4.3 (B), dimana warna biru pada gambar adalah perubahan sudut ikatan terbesar, sedangkan warna orange adalah perubahan sudut yang lainnya. Gambar 4.3 (C) menunjukkan perubahan geometri porfirin pada sudut torsi ikatan. Perubahan sudut torsi terbesarnya diberikan warna hijau muda, sedangkan perubahan sudut torsi lainnya diberikan warna merah muda.

Perubahan geometri yang terjadi di porfirin pada berbagai keadaan telah dihitung dan dibahas. Perubahan ini terjadi karena ketika mengalami transisi elektronik, distribusi awan elektron mengalami perubahan sehingga inti atom perlu menyesuaikan perubahan yang terjadi melalui vibrasi. Dalam perubahan vibrasi ini terdapat 3 perubahan yang terjadi yaitu panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut torsi ikatan. Perubahan keadaan porfirin dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi radikal +1 yang melebihi batas toleransi dari vibrasi dan perubahan panjang ikatannya yang terjadi tidak berkesinambungan dengan ikatan atom sebelahnya secara signifikan. Sedangkan, pada sudut ikatan dan sudut torsi ikatan tidak melebihi toleransi vibrasi yang terjadi. Pada panjang ikatan toleransi vibrasi yang terjadi adalah kurang dari 4%, pada sudut ikatan kurang dari 4° sedangkan untuk sudut torsi ikatan batas toleransinya adalah 7,4°. Berdasarkan hal-hal tersebut, maka PES yang akan dibuat adalah PES pada porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi radikal +1.

#### 4.3. Potential Energy Surface (PES) Porfirin

Potentional Energy Surface (PES) selain untuk memetakan suatu reaksi atau peristiwa tumbukan, berfungsi sebagai potensial efektif pada gerak vibrasi molekul sebagai fungsi koordinat sebagai antar inti (*internuclear*) (Truhlar, 2001). Perubahan porfirin dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi memiliki nilai PES ketika proses perubahan terjadi. Hal ini karena porfirin mengalami perubahan geometri dari keadaan dasarnya yang disebabkan dari vibrasi ketika mengalami perubahan keadaan.

#### 4.3.1. Perhitungan Titik-PES Porfirin Keadaan Dasar dan Tereksitasi

#### Radikal +1

Pembuatan PES pada perubahan porfirin dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi radikal +1, memerlukan berbagai variasi geometri dari molekulnya.Variasi yang dilakukan adalah variasi panjang ikatan C=C dan C-N dengan sepuluh titik perubahan panjang ikatan pada atom nomor  $C_{14}=C_{15}$ ,  $C_{10}=C_{11}$ , C9-N₂₄, dan C₁₆-N₂₂. Variasi yang dilakukan ditampilkan dalam tabel 4.14.

ubanan panjang ika	tull
	r C ₉ -N ₂₄ dan
	C ₁₆ -N ₂₂ (Å)
$\rightarrow$	1,30200
	1,30768
	1,31336
	1,31903
	1,32471
	1,33039
	1,33607
d 🔪	1,34174
s 🔪	1,34742
t 🖌	1,35310
	d s t

Tabel 4.14 Variasi perubahan panjang ikatan

Pada tabel 4.14, total variasi yang dilakukan adalah seratus variasi antara ikatan C=C dengan C-N. Variasi yang didapatkan kemudian dihitung nilai energi potensialnya menggunakan basis set 6-31G (d, p). Hasil energi potensial yang didapat, kemudian dibuat PES perubahaan porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi yang dapat dilihat pada gambar 4.4. untuk muatan 0 dan gambar 4.5. untuk muatan +1.



Gambar 4. 4. PES perubahaan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi dengan muatan 0. (a) Perspektif dari atas (b) perspektif dari samping (c) PES arah energi menuju terendahnya

Pada gambar 4.4 menampilkan tiga PES perubahan porfirin keadaan dasar

ke keadaan tereksitasi radikal +1, yaitu (a) menampilkan gambar PES dari atas, (b) menampilkan gambar PES dari samping, dan (c) menampilkan arah penurunan energi. Sumbu X pada gambar 4.4. merupakan perubahan panjang ikatan C=C (Å), sumbu Y merupakan perubahan panjang C-N (Å), dan sumbu Z adalah nilai energi potensial dari variasi geometri molekul. Pengambilan PES ini dengan konfigurasi perhitungan Gaussian. Koordinat (1,1) pada gambar 4.4. merupakan posisi dari porfirin keadaan dasar sedangkan porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 ketika berada pada koordinat (10,10). Warna-warna yang terdapat pada gambar 4.4 menunjukan pembagian nilai energi potensial dari variasi geometri porfirin. Energi potensial terendah (porfirin keadaan dasar) pada porfirin koordinat (1,1) dengan nilai -983.287126554 *hartree* beserta keadaan tertingginya terdapat pada porfirin koordinat (10,10) atau porfirin keadaan tereksitasi radikal +1, dibuktikan dengan arah energi yang menunju ke koordinat (1,1) pada gambar 4.4. (c).



Gambar 4. 5. PES perubahaan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi dengan muatan +1. (a) Perspektif dari atas (b) perspektif dari samping (c) PES arah energi menuju terendahnya

Pada gambar 4.5. menampilkan tiga gambar PES. Dua gambarnya yaitu Gambar 4.5. (a) dan (b) menampilkan perspektif yang berbeda dari PES yang sama, sedangkan Gambar 4.5. (c) menampilkan arah penurunan energi ke yang terendah. Pada PES ini sumbu X adalah variasi panjang ikatan C-C dengan satuan Amstrong (Å), sumbu Y merupakan variasi panjang ikatan C-N dengan satuan Amstrong (Å) dan sumbu Z untuk energi hartree yang dihasilkan dari variasi sumbu X dan sumbu Y. PES pada gambar 4.5. ini didapatkan bahwa titik terendahnya terdapat pada koordinat (9,9) dengan nilai -983.114425466 *hartree*, hal ini diperkuat dengan gambar 4.5. (c) yang menandakan arah energinya ke koordinat (9,9) sebagai titik terendahnya. Sedangkan titik tertinggi terdapat pada koordinat (1,1) dengan nilai - 983.105695435 *hartree*.

# 4.3.2. Analisa Pelebaran PES Porfirin Keadaan Dasar dan Tereksitasi Radikal (+1)

PES yang didapat pada gambar 4.4. dan gambar 4.5. perlu dibuktikan bahwa kedua gambar PES ini merupakan global minimal dari PES yang didapat sehingga ditambahkan dua variasi geometri pada muatan 0 dan +1. Penambahan ini diberikan pada variasi C-C dan C-N sebanyak dua (2) variasi, yaitu satu (1) variasi dibawah porfirin keadaan dasar dan 1 variasi diatas porfirin keadaan tereksitasi radikal +1. Variasi penambahan ini ditampilkan pada tabel 4.15.

1 aber 4.15 Variasi per	ubanan panjang ika	lan
r C ₁₄ =C ₁₅ dan		r C9-N24 dan
C ₁₀ =C ₁₁ (Å)		C ₁₆ -N ₂₂ (Å)
1,34333	$\rightarrow$	1,29632
1,34930		1,30200
1,35527		1,30768
1,36123		1,31336
1,36720		1,31903
1,37317	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1,32471
1,37913	· /////×	1,33039
1,38510	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1,33607
1,39107	d ///	1,34174
1,39703	s V	1,34742
1,40300		1,35310
1,40896		1,35878

Tabel 4.15 Variasi perubahan panjang ikatan

Pada tabel 4.15. total variasi yang dilakukan berjumlah 144. Variasi-variasi ini dihitung nilai energinya menggunakan Gaussian dengan dua jenis muatan yaitu muatan dasar (0) dan muatan +1. Hasil perhitungan ini kemudian dibuat PES yang dapat dilihat pada gambar 4.6. untuk PES muatan dasar (0) dan gambar 4.7. untuk PES muatan +1.



Gambar 4. 6. PES pelebaran perubahaan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi dengan muatan 0. (a) Perspektif dari atas (b) perspektif dari samping (c) PES arah energi menuju terendahnya

Pada gambar 4.6. pelebaran PES yang didapatkan menunjukan bahwa arah penurunan energi menuju ke koordinat (1,1). Titik koordinat ini merupakan geometri porfirin dengan muatan 0. Setelah dilakukan pelebaran PES pada geometri porfirin dengan muatan 0, titik terendahnya tetap berada pada geometri awal porfirin sebelum melakukan perubahan geometri menuju geometri porfirin keadaan



Gambar 4. 7. PES pelebaran perubahaan geometri porfirin keadaan dasar ke keadaan tereksitasi dengan muatan +1. (a) Perspektif dari atas (b) perspektif dari samping (c) PES arah energi menuju terendahnya

Gambar 4.7. menampilkan PES pelebaran pada geometri porfirin bermuatan +1, pada bagian gambar (a) dan (b) menampilkan PES pelebaran dengan perspektif yang berbeda sedangkan bagian gambar (c) menampilkan arah energi yang menuju ke terendahnya. Pada gambar 4.7. ini titik terendahnya terdapat pada koordinat (9,9), sedangkan tertingginya pada koordinat (0,0) dengan masing-masing energinya adalah -983.114425466 *hartree* dan -983.103359394 *hartree*. Kedua gambar PES yang didapat di gambar 4.6. dan gambar 4.7. membuktikan bahwa PES yang

didapat merupakan global minimal yang dicari, hal ini dibuktikan dengan arah panah pada masing-masing gambar bagian (c). Pada gambar 4.6. (c) arah panah menuju pada koordinat (1.1) sebagai titik terendahnya sedangkan gambar 4.7. arah panah menuju ke koordinat (9.9) sebagai titik terendahnya.

# 4.3.3. PES Porfirin Keadaan Dasar, Keadaan Tereksitasi Radikal +1 dan Energi Eksitasi

Nilai energi yang didapat pada Porfirin pada kedua keadaan mempunyai grafik PES masing-masing. Kedua grafik ini kemudian digabungkan menjadi satu grafik dengan menggunakan warna sebagai pembeda pada PES keadaan dasar dengan PES keadaaan tereksitasi radikal +1. Ketika porfirin keadaan dasar dalam keadaan setimbang (ditunjukan pada energi terendahnya pada koordinat (1.1)) menyerap energi dari luar, porfirin ini mengalami eksitasi secara vertikal ke porfirin keadaan tereksitasi radikal +1. Gap energi yang terjadi ketika porfirin ini mengalami eksitasi dari keadaan dasar ke keadaan +1 berkisar 4,94 eV yang setara dengan panjang gelombang 251,1 nM. Setelah berada di keadaan tereksitasi radikal +1, porfirin mengalami perubahan geometri molekul untuk berada ke dalam keadaan setimbangnya (energi terendahnya) yang ditunjukan pada koordinat (9.9), ketika berada pada keadaan setimbangnya ini porfirin dapat kembali ke keadaan dasar dengan melakukan radiationless decay dengan rentang energi antara porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 di keadaan setimbang dengan porfirin keadaan dasar pada keadaan setimbangnya sekitar 4,699 eV yang setara dengan 263,8 nM, atau mengalami eksitasi selanjutnya berupa ke keadaan tereksitasi +2 (berdasarkan konversi energi oleh CCDB.NIST.GOV). Profil PES porfirin keadaan ground state dan tereksitasi radikal +1, tidak menunjukkan adanya *conical intersection*, sehingga mengindikasikan bahwa porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 tidak memungkinkan untuk mengalami peristiwa *radiationless decay* menuju ke keadaan *ground state*-nya kembali. Kedua PES yang dijadikan satu ini terdapat pada gambar 4.8. untuk dalam keadaan 3 dimensi, serta gambar 4.9. dalam bentuk 2 dimensi dengan memperhatikan bahwa perubahan yang terjadi pada porfirin terjadi secara simetris.



Gambar 4. 8. PES porfirin terhadap dua keadaan. Grafik PES bawah menunjukan PES porfirin keadaan dasar. Grafik PES atas menunjukan Porfirin keadaan tereksitasi radikal +1.



Gambar 4. 9. PES porfirin terhadap dua keadaan dalam grafik 2 dimensi dengan perubahan geometri secara simetris.

Pada gambar 4. 8. sumbu Z adalah energi titik (*hartree*) dari setiap variasi geometri molekul yang dilakukan, sumbu X adalah variasi perubahan panjang C=C dengan satuan Angstrom, dan sumbu Y adalah variasi perubahan panjang C-N dengan satuan Angstrom. Pada gambar 4. 9., sumbu X adalah koordinat dari variasi perubahan panjang ikatan yang dilakukan. Contohnya pada koordinat (1,1), koordinat angka 1 diawal merupakan variasi pada perubahan panjang C=C pertama dengan nilai 1,34930 Å, koordinat angka 1 diakhir merupakan variasi pada perubahan panjang C-N pertama dengan nilai 1,30200 Å. Sedangkan sumbu Y merupakan energi (*hartree*) dari titik geometri tersebut.

PES yang dibangun dalam penelitian ini merupakan profil permukaan energi potensial dari reaksi tahap pertama yang diajukan oleh Giradeau, dkk pada tahun 1979 yaitu terbentuknya spesi molekul porfirin tereksitasi radikal +1, dari reaksi lengkap sebagai berikut:

MP 
$$\rightleftharpoons e^- + MP^+$$
. radikal kation  
MP⁻.  $\rightleftharpoons e^- + MP^{2+}$  dikation

#### 4.4. Pandangan Islam terhadap teknologi ramah lingkungan

Manusia sebagai khalifah dimuka bumi memiliki peran penting dalam menjaga serta memelihara bumi dari masa ke masa. Dalam kehidupan, terdapat berbagai keperluan untuk bertahan hidup salah satunya adalah energi. Energi yang sering dipakai sekarang adalah energi listrik dengan sumber produksi utamanya adalah bahan bakar fosil yang tak terbarukan serta dimanfaatkan secara berlebihan hal ini menyebabkan berbagai dampak negatif untuk bumi. Allah SWT telah berfirman untuk menjaga keseimbangan alam pada Surah Ar-Rahman ayat ke 7 sampai ke-9.

#### Terjemahannya "Dan langit telah ditinggikan-Nya dan Dia ciptakan keseimbangan, agar kamu jangan merusak keseimbangan itu, dan tegakkanlah keseimbangan itu dengan adil dan janganlah kamu mengurangi keseimbangan itu."

Perihal inilah manusia perlu memperbaiki teknologinya untuk mendapatkan energi terbarukan yang lebih ramah lingkungan. Dorongan akan kebutuhan manusia terhadap teknologi yang lebih ramah terhadap lingkungan ini melalui penelitian dan pengamatan terhadap alam sekitar. Kedua hal ini (penelitian dan pengamatan) terdapat di dalam Al-Qur'an pada surah Al-'Alaq ayat ke-1 untuk mempelajari, meneliti dan surat Al-Hajj ayat ke-65 dalam perintah mengamati alam raya ini. Berikut surahnya;

اِقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِيْ حَلَقْ

Terjemahan: "Bacalah dengan (menyebut) nama Tuhanmu yang menciptakan,"

(QS Al-'Alaq ayat ke-1)

Terjemahan: "Tidakkah engkau memperhatikan bahwa Allah menundukkan bagimu (manusia) apa yang ada di bumi dan kapal yang berlayar di lautan dengan perintah-Nya. Dan Dia menahan (benda-benda) langit agar tidak jatuh ke bumi, melainkan dengan izin-Nya? Sungguh, Allah Maha Pengasih, Maha Penyayang kepada manusia." (QS Al-Hajj ayat ke-65)

Manfaat dari penelitian ini adalah menirukan proses fotosintesis ke dalam alternatif pembangkit energi listrik yang lebih ramah lingkungan, sesuai dengan arahan Al-Qur'an dalam mengamati alam sekitar (Al-Hajj ayat ke-65), menelitinya (Al-'Alaq ayat ke-1) untuk digunakan ke dalam teknologi produksi energi, serta menjaganya dari berbuat berlebihan. Struktur yang terdapat pada klorofil di tumbuhan. Hal ini karena Allah telah menciptakan segala sesuatu di alam semesta ini tidaklah sia-sia, hal ini dijelaskan pada QS Shaad ayat 27, yang berbunyi

Terjemahan"Dan Kami tidak menciptakan langit dan bumi dan apa yang ada di antara keduanya dengan sia-sia. Itu anggapan orang-orang kafir, maka celakalah orang-orang yang kafir itu karena mereka akan masuk neraka." Tafsir Al-Misbah menjelaskan ayat ini bahwa Allah SWT dalam menciptakan bumi dan langit beserta segala sesuatu di antara kedua hal tersebut dengan begitu indah, teratur dengan aturan-aturan yang sedemikian rapi. Hal ini menunjukan dalam penciptan-Nya tidaklah ada yang tanpa tujuan. Selain itu Allah telah menciptakan segala sesuatunya dalam keseimbangan dan dengan takaran yang sempurna. Termasuk hukum keseimbangan yang mengatur alam, salah satunya adalah energi. Keseimbangan ini ada pada Q.S. Al-Qomar/54:49

Terjemahan: "Sungguh, Kami menciptakan segala sesuatu menurut ukuran."

Pemilihan porfirin sebagai zat hijau daun dalam menyerap energi dari sinar matahari untuk fotosintesis ada tujuannya. Dari hal ini, manusia diperintahkan untuk mempelajari dan meneliti tentang apa yang telah diciptakan-Nya yang telah disiratkan dalam Al-Qur'an Surah Al-'Alaq ayat 1. Dengan meneliti bagaimana PES dari porfirin basis bebas ketika mengalami perubahan keadaan, menjadikan kita berpikir bagaimana memanfaatkan porfirin secara maksimal sebagai bahan panel surya untuk energi terbarukan. Dari penelitian ini porfirin basis bebas berpotensi dalam menangkap elektron, dengan nilai terkecil dari selisih antar keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi radikal +1 adalah 0.1604 *hartree* yang setara dengan 4.6715 eV.

#### BAB V

#### PENUTUP

#### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil riset yang telah dikerjakan, didapatkan kesimpulan bahwa:

- Porfirin memiliki geometri yang berbeda pada keadaan dasar dan keadaan tereksitasinya, geometri-geometri ini ditampilkan pada gambar
   4.1 – 4.3 dengan titik-titik perubahan geometri dari keadaan sebelumnya. Perubahan geometri yang mayoritas terjadi di perubahan panjang ikatan C-C pada kerangka utama dari porfirin.
- 2. Profil Permukaan Energi Potensial (PES) dari perubahaan porfirin keadaan dasar ke porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 dapat dilihat dalam gambar 4.4 dan 4.5. PES dari kedua keadaan ini digambarkan pada gambar 4.8 untuk gambar grafik secara tiga dimensi dan gambar 4.9 untuk grafik dua dimensi. Titik energi terendah pada muatan 0 berada di koordinat (1,1), sedangkan pada muatan +1 berada di koordinat (9,9). Ketika porfirin dalam keadaan dasar setimbang (pada koordinat (1,1)) mengalami eksitasi secara vertikal ke keadaan tereksitasi radikal +1 terdapat rentang energi sebesar 4,94 eV yang setara dengan panjang gelombang 251,1 nM, dan ketika menuju ke keadaan setimbang dari keadaan tereksitasi radikal +1 (pada koordinat (9,9)) mempunyai rentang energi terhadap keadaan setimbang dasar sebesar 4,699 eV yang setara dengan 263,8 nM. Porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 tidak mungkin mengalami proses *radiationless de*-

*cay* menuju kepada *ground state* nya kembali atau mengalami eksitasi selanjutnya berupa ke keadaan tereksitasi +2

#### 5.2. Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya yang dapat dilakukan untuk bidang kimia komputasi pada senyawa porfirin ini adalah perlunya dilakukan penelitian mengenai kontaminasi spin pada senyawa porfirin ini, dengan membandingkan berbagai metode pada keadaan tereksitasi dan diperlukannya penelitian lebih lanjut mengenai PES dari porfirin keadaan tereksitasi radikal +1 ke keadaan tereksitasi +2.

#### **DAFTAR PUSTAKA**

- Arkan, F. & Izadyar, M. 2017. The investigation of the central metal effects on the porphyrin-based DSSCs performance; molecular approach. *Materials Chemistry and Physics*, 196: 142–152.
- Atkins, P.W. & De Paula, J. 2010. *Physical chemistry*. 9th ed ed. New York: W.H. Freeman.
- Baryshnikov, G., Minaev, B. & Ågren, H. 2017. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon. *Chemical Reviews*, 117(9): 6500–6537.
- Bernardi, F., Olivucci, M. & Robb, M.A. 1996. Potential energy surface crossings in organic photochemistry. *Chemical Society Reviews*, 25(5): 321.
- Brogaard, R.Y. 2012. *Molecular Conformation and Organic Photochemistry*. Springer Theses. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Carella, A., Borbone, F. & Centore, R. 2018. Research Progress on Photosensitizers for DSSC. *Frontiers in Chemistry*, 6.
- Dobhal, M.P. 2015. Porphyrins: Subvolume B, Spectral Data of Porphyrin Isomers and Expanded Porphyrins – Part 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Dramićanin, M. 2018. Luminescence: The Basics, Methods, and Instrumentation. *Luminescence Thermometry*. Elsevier, hlm.33–61.
- Field, L.D., Sternhell, S. & Kalman, J.R. 2007. Organic Structures from Spectra, Fourth Edition. 470.
- Fonash, S.J. 2010. Dye-sensitized Solar Cells. *Solar Cell Device Physics*. Elsevier, hlm.295–309.
- Giraudeau, A., Callot, H.J. & Gross, M. 1979. Effects of electron-withdrawing substituents on the electrochemical oxidation of porphyrins. *Inorganic Chemistry*, 18(1): 201–206.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11): 6595–6663.
- Hagfeldt, A., Cappel, U.B., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H. & Gibson, E.A. 2013. Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells. *Solar Cells*. Elsevier, hlm.385–441.
- Hamza, I. 2006. Intracellular Trafficking of Porphyrins. ACS Chemical Biology, 1(10): 627–629.

- Isaacs, N.S. 1995. *Physical organic chemistry*. 2nd ed ed. Burnt Mill, Harlow, Essex, England : New York, N.Y: Longman Scientific & Technical ; Wiley & Sons.
- Karoui, R. 2018. Spectroscopic Technique: Fluorescence and Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopies. *Modern Techniques for Food Authentication*. Elsevier, hlm.219–252.
- Krishna, J.V.S., Mrinalini, M., Prasanthkumar, S. & Giribabu, L. 2019. Recent Advances on Porphyrin Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dye-Sensitized Solar Cells*. Elsevier, hlm.231–284.
- Lajnah Pentashihan Mushaf Al-Qur'an 2010. *Tafsir ilmi*. Cet. 1. ed. Jakarta: Lajnah Pentashihan Musahaf al-Qur'an, Badan Litbang & Diklat, Kementerian Agama RI.
- Lau, K.K.S. & Soroush, M. 2019. Overview of Dye-Sensitized Solar Cells. Dye-Sensitized Solar Cells. Elsevier, hlm.1–49.
- Lee, N.A., Gilligan, G.E. & Rochford, J. 2018. Solar Energy Conversion. *Green Chemistry*. Elsevier, hlm.881–918.
- Matsika, S. 2011. Three-State Conical Intersections. *Advanced Series in Physical Chemistry*. WORLD SCIENTIFIC, hlm.83–116.
- Mauzerall, D.C. 1998. Evolution of Porphyrins. *Clinics in Dermatology*, 16(2): 195–201.
- Misra, G. 2019. Fluorescence spectroscopy. *Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources*. Elsevier, hlm.31–37.
- Passalacqua, R., Perathoner, S. & Centi, G. 2017. Semiconductor, molecular and hybrid systems for photoelectrochemical solar fuel production. *Journal of Energy Chemistry*, 26(2): 219–240.
- Pavia, D.L. ed., 2009. *Introduction to spectroscopy*. 4th ed ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning.
- Roy, B.C., Das, C., Hong, H., Betti, M. & Bruce, H.L. 2017. Extraction and characterization of gelatin from bovine heart. *Food Bioscience*, 20: 116– 124.
- Shihab, M.Q. 2005. *Tafsir al-Mishbāh: pesan, kesan, dan keserasian al-Qur'an*. Cet. 6 ed. Ciputat, Jakarta: Lentera Hati.
- Shubina, T.E. 2010. Computational Studies on Properties, Formation, and Complexation of M(II)-Porphyrins. *Advances in Inorganic Chemistry*. Elsevier, hlm.261–299.

- Sikorska, E., Khmelinskii, I. & Sikorski, M. 2019a. Fluorescence spectroscopy and imaging instruments for food quality evaluation. *Evaluation Technologies* for Food Quality. Elsevier, hlm.491–533.
- Sikorska, E., Khmelinskii, I. & Sikorski, M. 2019b. Fluorescence spectroscopy and imaging instruments for food quality evaluation. *Evaluation Technologies* for Food Quality. Elsevier, hlm.491–533.
- Socrates, G. 2001. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. 3rd ed ed. Chichester; New York: Wiley.
- Stromberg, J.R., Marton, A., Kee, H.L., Kirmaier, C., Diers, J.R., Muthiah, C., Taniguchi, M., Lindsey, J.S., Bocian, D.F., Meyer, G.J. & Holten, D. 2007. Examination of Tethered Porphyrin, Chlorin, and Bacteriochlorin Molecules in Mesoporous Metal-Oxide Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(42): 15464–15478.
- Tran, T.T.H., Chen, G.-L., Hoang, T.K.A., Kuo, M.-Y. & Su, Y.O. 2017. Effect of Imidazole on the Electrochemistry of Zinc Porphyrins: An Electrochemical and Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(37): 6925–6931.
- Truhlar, D.G. 2001. Potential Energy Surfaces. *Encyclopedia of Physical Science* and Technology, 9.
- Tsuneda, T. 2014. Density Functional Theory in Quantum Chemistry. Tokyo: Springer Japan.
- Tully, J.C. 1980. *Potential energy surfaces*. Advances in chemical physics. Chichester [Eng.]; New York: J. Wiley.
- Valeur, B. & Berberan-Santos, M.N. 2011. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education*, 88(6): 731–738.
- Webb, L.E. & Fleischer, E.B. 1965. Crystal Structure of Porphine. *The Journal of Chemical Physics*, 43(9): 3100–3111.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L. & Luo, G. 2015. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 115(5): 2136–2173.
- Xu, Z., Mei, Q., Weng, J. & Huang, W. 2014. Synthesis, characterization and properties of covalently linked porphyrin–naphthalimide pentamer and its metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1074: 687–694.

## LAMPIRAN

### Lampiran 1. Diagram Alir

## 1. Penentuan Rentang Vibrasi yang Terjadi pada Suatu Senyawa/ Molekul.

Microsoft Excel
- Pembuatan tabel dengan urutan:
1. Gugus fungsi 2. Deniena gelember g (/em)
2. Panjang gelombang (/cm) 3. Panjang gelombang (cm)
4. Panjang gelombang (m)
5. Konstanta Planck
6. Kecepatan cahaya
7. Energi
8. Konstanta gaya (aJ/Amstrong ² )
9. Konstanta gaya (J/Amstrong ² )
10. Nilai selisih jarak (Amstrong ² )
11. Ivital sensili jarak (Allisuolig)
- Dimasukkan data konstanta gaya dan nilai IR pada senyawa tertentu
sesuai dengan konstanta gaya yang dipakai ke tabel Microsoft Excel.
- Dimasukkan data konstanta Planck ( $6.626 \times 10^{-51}$ ), nilai dari kacapatan cabaya ( $3 \times 10^{8} m/c$ ) ka dalam tabal ayaal
- Dilakukan perhitungan
1. Panjang gelombang (cm) = 1/ Panjang gelombang (/cm) 2. Panjang gelombang (m) = Panjang gelombang (m) / 100
2. Panjang gelombang (m) = Panjang gelombang (cm) / 100 3. Energi – Konstanta Planck v (Kecenatan cabaya / panjang
gelombang (m))
4. Konstanta gaya $(J/Amstrong^2) = Konstanta gaya (aJ/Amstrong^2)$
x 10 ⁻¹⁸
5. Nilai selisih jarak (Amstrong ² ) = Energi/ Konstanta gaya
(J/Amstrong ² )
6. Nilai selisih jarak (Amstrong) = $\sqrt{Nilai selisih jarak (Amstrong2)}$
Hasil

#### 2. Optimasi Struktur Molekul Porfirin

Optimasi Struktur Molekul Porfirin

- Dijalankan program aplikasi GaussView
- diklik menu *File*, kemudian *New* dipilih *create molecule group* atau dengan menekan tombol Ctrl+N
- dibuat struktur berdasarkan refrensi struktur porfirin
- Dipilih menu Calculate pada Gaussian
- Dipilih Gaussian calculation setup dengan ikon 家
- Dipilih menu *optimization* di "job type"
- Dipilih metode HF, dengan "method" adalah Defalut spin
- Dipilih basis set 6-31 (d,p)
- Diisikan angka nol (0) untuk porfirin Gs, angka (+1) untuk porfirin Es
  +1, dan angka (+2) untuk porfirin Es +2 di *charge* untuk porfirin Gs dan
  Es +2 dengan pengisian "spin" berupa *singlet* dan *doublet* untuk *charge* +1
- Diklik menu "title" kemudian diisi keterangan porfirin Gs atau porfirin Es
- Ditekan tombol "submit"
- Dilakukan penyimpanan file di *directory* yang diinginkan, lalu ditekan "enter"
- Diklik "Yes" apabila ada jendela yang muncul
- Dilakukan pemanggilan Gaussian di Windows
- Dipilih menu "File" pada menu bar, lalu dipilih "open"
- Dipilih "Run" pada jendela Gaussian

Hasil

#### 3. Pembangunan Variasi Struktur Molekul Reaksi Porfirin

Variasi Struktur Molekul Porfirin

- Dijalankan program aplikasi GaussView
- Dipilih "open" untuk membuka file Porfirin yang akan dioptimasi.
- Dipilih menu *Calculate* pada Gaussian
- Dipilih Gaussian calculation setup dengan ikon 家
- Dipilih menu *energy* di "job type"
- Dipilih basis set 6-31 (d,p)
- Diisikan angka nol (0) untuk porfirin Gs dan angka (+1) di *charge* untuk porfirin Gs dengan pengisian "spin" berupa *singlet* dan *doublet* untuk *charge* +1
- Diklik menu "title" kemudian diisi keterangan porfirin Gs atau porfirin Es
- Ditekan tombol "submit"
- Dilakukan penyimpanan file di *directory* yang diinginkan, lalu ditekan "enter"
- Diklik "Yes" apabila ada jendela yang muncul
- Dilakukan pemanggilan Gaussian di Windows
- Dipilih menu "File" pada menu bar, lalu dipilih "open"
- -____Dipilih "Run" pada jendela Gaussian

Hasil

Hasil Variasi Struktur Molekul Porfirin

- Dijalankan program aplikasi GaussView
- Dipilih "open" untuk membuka file porfirin yang telah dioptimasi.
- Dilakukan analisis data pada kedua file porfirin, dengan acuan data analisis dari hasil rentang vibrasi
- Diubah sudut ikatan dan sudut torsi dengan varisai tiap sudutnya adalah 10 titik.
- Diubah sudut torsi caranya, dipilih "modify dihedral" ( [1]), lalu ditentukan atom pusatnya, kemudian dipilih secara berurutan atom yang akan dirubah sudutnya di jendela "Dihedral Semichem Smartslide", kemudian atom pusat ditetapkan sebagai atom 1 "fixed" dan atom terakhir sebagai atom 4 "Rotate atom", dilakukan penyesuaian sudut sesuai variasi yang dilakukan.
- Disimpan file pada setiap variasi yang dibuat

Hasil

## 4. Pembuatan Grafik PES Fototransformasi Porfirin

Struk	xtur Variasi Molekul Porfirin			
	- dibuka program GaussView			
	- dibuat file input pada Gaussian untuk setiap file dari variasi yang suda	ìh		
	dibuat			
	- dibuka setiap file variasi yang sudah dibuat			
	- dipilih menu <i>toolbar</i> "calculated" dan dipilih opsi "Gaussian			
	Calculation Setup" ( 🎯 ), atau tekan Ctrl+G			
	- dipilih menu bar "Job type", pilih opsi "Energy"			
	- dipilih pada menu "Method", kemudian pada baris "Method" dipilih	l		
	opsi Ground state; Hartree-Fock; Unrestricterd			
	- dipilih basis set 6-31G pada pemilihan basis set			
	- dipilih basis "charge" untuk porfirin Gs diisi dengan nilai 0 dan 1			
	untuk porfirin Es, kemudian pada baris "spin" pilih opsi singlet pada	ł		
	struktur molekul porfirin.			
	- dipilih pada menu "title", diisi dengan nama sesuai dengan file.			
	- lakukan klik "submit", selanjutnya disimpan sesuai dengan			
	pemberian nama pada menu "title"			
	- dibuka program Gaussian			
	- dibuka file yang sudah di- <i>submit</i> dengan jenis file .gjf			
	- dipilih ikon (🚺) "Run" untuk memulai perhitungan			
	- dilakukan penyimpanan file outputnya, dan diberi nama sesuai			
	dengan "title"nya			
	- ditunggu hingga proses <i>running</i> / perhitungan sampai selesai			
	- didapatkan data energi setiap file			
	- dibuat plot grafik tiga dimensi dengan tiga variabel, yaitu vertikalny	a		
	energi, horizontalnya sudut ( $\theta$ ), dan horizontalnya adalah sudut torsi	L		
	$(\tau)$			
	- dibuat plot energi dari setiap file yang sudah dibuat, dan disesuaikan	l		
	dengan variasi yang dilakukan (sudut dan torsinya)			
	- didapatkan grafik dari PES			
₹				
Ha	asil			

87

# 5. Persilangan PES Porfirin keadaan dasar dengan Porfisin tereksitasi

radikal (+1)

Gra	ıfik Pl	ES Porfirin Gs $\rightarrow$ Porfirin Es (+1)		
	-	diamati grafik PES yang telah dibuat		
	-	diamati pada sisi lembah/ minimal dari grafik PES		
	- dipilih pada sisi lembah geometri dengan memperhatikan va			
		yang telah ditentukan		
	-	dicatat koordinat yang telah diperoleh		
	-	didapatkan koordinat geometri fototransformasi		
	-	dibuat PES persilangan antar keadaan porfirin Gs deng	gan Es (+1)	
	¥	secara tiga dimensi dan dua dimensi		
ŀ	Hasil			

#### Lampiran 2. Penurunan Rumus dan Perhitungan perubahan panjang

1. Penurunan Rumus

Tahap pertama dari penurunan rumus yang digunakan adalah penurunan rumus perubahan energi yang terjadi. Diketahui bahwa perubahan energi adalah:

$$\Delta E = hv$$

Ket :  $\Delta E$  : Perubahan energi (J) h : konstanta planck (J.s) v : frekuensi

Yang mana panjang gelombang ( $\lambda$ ) berbanding terbalik dengan frekuensi (v), seperti berikut:

$$\lambda = \frac{c}{v}$$

sehingga

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

Kita subtitusikan ke Perubahan energi menjadi:

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

Tahap kedua adalah penurunan rumus dari konstanta gaya yang digunakan untuk menghitung vibrasi:

Rumus hooks

$$F = kx$$

Rumus konstanta gaya:

$$k = F \times x^{-1}$$

atau

$$k = \frac{F}{x}$$

Karena

$$W = F \times x$$

dimana W adalah kerja penguluran panjang ikatan yang didapatkan dari energi gelombang elektromagnetik yang diserap untuk terjadinya vibrasi (E), Sehingga:

$$k = \frac{\Delta E}{x}$$

Atau

$$k = \Delta E \times [x^{-1}]$$

Nilai ini disubtitusikan ke rumus konstanta gaya, sehingga didapatkan:

$$k = \Delta E \times [x^{-1}] \times [x^{-1}]$$
$$k = \Delta E \times [x^{-2}]$$
$$k = \frac{\Delta E}{x^2}$$

Sehingga

$$x^{2} = \frac{\Delta E}{k}$$
$$x = \sqrt{\frac{\Delta E}{k}}$$

Hasil penurunan rumus perubahan energi pada tahap pertama disubtitusikan ke tahap kedua, sehingga:

$$x = \sqrt{\frac{h\frac{c}{\lambda}}{f}}$$

#### 1. Perhitungan

Perhitungan yang dilakukan mengambil data refrensi dari Geogre Socrates. Salah satunya adalah gugus C=C dengan bilangan gelombang ( $\bar{v}$ ) 1620-1680/cm.

Langkah-langkah perhitungannya adalah sebagai berikut:

- 1. Merubah nilai bilangan gelombang ( $\bar{v}$ ) dari /cm menjadi panjang gelombang ( $\lambda$ ) m.
- a. 1620/cm

$$\lambda = \frac{1}{\overline{v}}$$
$$\lambda = \frac{1}{1620/cm}$$

1

 $\lambda = 0,000617283950617284 \ cm$ 

 $\lambda = 0,000617283950617284 \ cm \ \div \ 10^2$ 

 $\lambda = 6,17283950617284 \times 10^{-6}$  meter

b. 1680/cm

$$\lambda = \frac{1}{\bar{v}}$$
$$\lambda = \frac{1}{1680/cm}$$

 $\lambda = 0,000595238095238095 \ cm$  $\lambda = 0,000595238095238095 \ cm \div 10^2$  $\lambda = 5,95238095238095 \times 10^{-6} \ meter$ 

Setelah didapatkan nilai  $\lambda$ , dilanjutkan tahap selanjutnya yaitu pencarian nilai energinya menggunakan turunan tahap pertama. Dengan diketahui bahwa konstanta planck (h) bernilai 6,626 × 10⁻³⁴Js dan kecepatan cahaya bernilai 3 × 10⁸m/s

- 2. Nilai energi
- a. 1620/cm

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Delta E = 6,626 \times 10^{-34} Js \frac{3 \times 10^8 m/s}{6,17283950617284 \times 10^{-6} meter}$$
$$\Delta E = 6,626 \times 10^{-34} Js \times 4,86 \times 10^{13} /s$$
$$\Delta E = 3,220236 \times 10^{-20} J$$

b. 1680/cm

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Delta E = 6,626 \times 10^{-34} Js \frac{3 \times 10^8 m/s}{5,95238095238095 \times 10^{-6} meter}$$
$$\Delta E = 6,626 \times 10^{-34} Js \times 5,04 \times 10^{13} /s$$
$$\Delta E = 3,339504 \times 10^{-20} J$$

Setelah didapatkan nilai energi pada gugus fungsi C=C pada bilangan gelombang 1620-1680, selanjutnya melakukan perhitungan vibrasi yang terjadi pada bilangan gelombang tersebut. C=C mengalami vibrasi/perubahan panjang berapa angstrom ketika di bilangan gelombang 1620-1680?

 Merubah satuan Konstanta gaya C=C dari aJ/Å² menjadi J/Å² untuk bilangan gelombang 1620-1680.

$$k_{C=C} (J/Å^2) = k_{C=C} (aJ/Å^2) \times 10^{-18}$$
$$k_{C=C} (J/Å^2) = 10.8 (aJ/Å^2) \times 10^{-18}$$
$$k_{C=C} (J/Å^2) = 1.08 \times 10^{-17} (J/Å^2)$$

4. Menghitung panjang vibrasi yang terjadi.

$$x^2 = \frac{\Delta E}{k}$$

a. 1620/cm

Nilai energi pada bilangan gelombang 1620/cm adalah 3,220236 ×  $10^{-20}J$  dan nilai f yang dipakai adalah  $f = 1,08 \times 10^{-17} (J/Å^2)$ , sehingga

$$x^{2} = \frac{3,220236 \times 10^{-20} J}{1,08 \times 10^{-17} \left( J/\text{Å}^{2} \right)}$$

$$x^{2} = 0,0029817\text{\AA}^{2}$$
$$x = \sqrt{0,0029817\text{\AA}^{2}}$$
$$x = 0,054604945\text{\AA}$$

#### b. 1680/cm

Nilai energi pada bilangan gelombang 1620/cm adalah 3,339504 ×  $10^{-20}J$ dan nilai f yang dipakai adalah  $f = 1,08 \times 10^{-17} (J/Å^2)$ , sehingga:

$$x^{2} = \frac{3,339504 \times 10^{-20}J}{1,08 \times 10^{-17} (J/Å^{2})}$$
$$x^{2} = 0,00309213Å^{2}$$
$$x = \sqrt{0,00309213Å^{2}}$$
$$x = 0,055606954 Å$$

Dari perhitungan ini didapatkan bahwa pada gugus fungsi C=C di bilangan gelombang 1620/cm mengalami perubahan panjang 0,054604945 Å, dan untuk bilangan gelombang 1680/cm mengalami perubahan panjang 0,055606954 Å. Dengan rata-ratanya:

$$x_{rata-rata} = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

$$x_{rata-rata} = \frac{0,054604945 \text{ Å} + 0,055606954 \text{ Å}}{2}$$

$$x_{rata-rata} = \frac{0,110211898832607 \text{ Å}}{2}$$

$$x_{rata-rata} = 0,0551059494163035 \text{ Å}$$

Setelah didapatkan nilai perubahan panjang yang terjadi pada IR C=C dengan bilangan gelombang 1620-1680. Dilakukan perhitungan dalam bentuk persen

5. Perhitungan antara nilai perubahan panjang dibagi data ekperimental.

Diketahui:

- Panjang ikatan maksimal gugus fungsi C=C : 1,382 Å
- Panjang ikatan minimal gugus fungsi C=C : 1,243 Å
- Panjang ikatan rata-rata gugus fungsi C=C : 1,382 Å
  - a. Perhitungan panjang vibrasi (dalam satuan persen) yang terjadi

ketika pada panjang ikatan maksimal.

$$Vibrasi \ maksimal \ \% = \frac{Perubahan \ panjang \ pada \ bilangan \ gelombang \ atas}{Panjang \ ikatan \ maksimal \ dari \ eksperiment}$$

*Vibrasi maksimal* % =  $\frac{0,055606954 \text{ Å}}{1,382 \text{ Å}} \times 100\%$ 

Vibrasi maksimal % = 4 %

b. Perhitungan panjang vibrasi (dalam satuan persen) yang terjadi

ketika pada panjang ikatan minimal.

 $\label{eq:Vibrasi} \textit{Vibrasi minimal \%} = \frac{\textit{Perubahan panjang pada bilangan gelombang bawah}}{\textit{Panjang ikatan minimal dari eksperiment}}$ 

*Vibrasi minimal* % =  $\frac{0.054604945 \text{ Å}}{1.243 \text{ Å}} \times 100\%$ 

Vibrasi minimal % = 4 %

c. Perhitungan panjang vibrasi (dalam satuan persen) yang terjadi

ketika pada panjang ikatan rata-rata.

 $Vibrasi\ rata - rata\ \% = \frac{Perubahan\ panjang\ pada\ bilangan\ gelombang\ bawah}{Panjang\ ikatan\ minimal\ dari\ eksperiment}$ 

 $\textit{Vibrasi rata} - \textit{rata\%} = \frac{0,0551059494163035 \text{ \AA}}{1,382 \text{ \AA}} \times 100\%$ 

Vibrasi rata - rata% = 4%

# **Lampiran 3. Data Energi Porfirin** Data Energi Potensial Molekul Perhitungan

RA=RB	RC=RD	Enerri	RA=RB	RC=RD	Enerri	RA=RB	RC=RD	Enerri
(C=C)	(C-N)	Energi	(C=C)	(C-N)	Energi	(C=C)	(C-N)	Energi
1	1	-983.287	4	10	-983.282	8	9	-983.28
1	2	-983.287	5	1	-983.286	8	10	-983.279
1	3	-983.287	5	2	-983.286	9	1	-983.282
1	4	-983.287	5	3	-983.286	9	2	-983.282
1	5	-983.286	5	4	-983.285	9	3	-983.282
1	6	-983.285	5	5	-983.285	9	4	-983.282
1	7	-983.285	5	6	-983.284	9	5	-983.281
1	8	-983.284	5	7	-983.284	9	6	-983.281
1	9	-983.283	5	8	-983.283	9	7	-983.28
1	10	-983.282	5	9	-983.282	9	8	-983.28
2	1	-983.287	5	10	-983.281	9	9	-983.279
2	2	-983.287	6	1	-983.285	9	10	-983.278
2	3	-983.287	6	2	-983.285	10	1	-983.281
2	4	-983.286	6	3	-983.285	10	2	-983.281
2	5	-983.286	6	4	-983.285	10	3	-983.281
2	6	-983.285	6	5	-983.284	10	4	-983.28
2	7	-983.285	6	6	-983.284	10	5	-983.28
2	8	-983.284	6	7	-983.283	10	6	-983.28
2	9	-983.283	6	8	-983.282	10	7	-983.279
2	10	-983.282	6	9	-983.281	10	8	-983.278
3	1	-983.287	6	10	-983.281	10	9	-983.278
3	2	-983.287	7	1	-983.284	10	10	-983.277
3	3	-983.287	7	2	-983.284	ŀ	Keteranga	n:
3	4	-983.286	7	3	-983.284	Angka	pada setia	p kolom
3	5	-983.286	7	4	-983.284	С	=C dan C	-N
3	6	-983.285	7	5	-983.283	mena	andakan v	ariasi
3	7	-983.285	7	6	-983.283	panjan	lg geomei diounakai	n yang
3	8	-983.284	7	7	-983.282		aiguilaitai	
3	9	-983.283	7	8	-983.282			
3	10	-983.282	7	9	-983.281			
4	1	-983.286	7	10	-983.28			
4	2	-983.286	8	1	-983.283			
4	3	-983.286	8	2	-983.283			
4	4	-983.286	8	3	-983.283			
4	5	-983.285	8	4	-983.283			
4	6	-983.285	8	5	-983.282			
4	7	-983.284	8	6	-983.282			
4	8	-983.283	8	7	-983.281			
4	9	-983.283	8	8	-983.281			

### Lampiran 4. Data Geometri Molekul Porfirin

Panjang ikatan ( Å)	Keadaan dasar	Keadaan +1	Keadaan +2
R(1,2)	1.3899	1.3781	1.4527
R(1,20)	1.4287	1.4383	1.4422
R(1,21)	1.354	1.3563	1.3113
R(2,3)	1.392	1.4064	1.3376
R(2,29)	1.0715	1.0708	1.0706
R(3,4)	1.3899	1.3782	1.4637
R(3,28)	1.0715	1.0708	1.0719
R(4,5)	1.4288	1.4381	1.3312
R(4,21)	1.3541	1.3563	1.3981
R(5,6)	1.3501	1.3767	1.4681
R(5,27)	1.0758	1.075	1.0744
R(6,7)	1.4598	1.4765	1.4836
R(6,24)	1.3853	1.3567	1.2856
R(7,8)	1.335	1.3405	1.3244
R(7,38)	1.0726	1.0717	1.0716
R(8,9)	1.4673	1.4504	1.4776
R(8,37)	1.0723	1.0714	1.0714
R(9,10)	1.4365	1.4114	1.3406
R(9,24)	1.302	1.3531	1.4057
R(10,11)	1.3494	1.403	1.4422
R(10,36)	1.0743	1.0746	1.0733
R(11,12)	1.4633	1.44	1.4527
R(11,23)	1.3653	1.3507	1.3113
R(12,13)	1.3329	1.3461	1.3376
R(12,35)	1.0716	1.0708	1.0706
R(13,14)	1.4633	1.44	1.4637
R(13,34)	1.0716	1.0708	1.0719
R(14,15)	1.3493	1.403	1.3312
R(14,23)	1.3653	1.3507	1.3981
R(15,16)	1.4365	1.4114	1.4681
R(15,33)	1.0743	1.0746	1.0744
R(16,17)	1.4672	1.4504	1.4836
R(16,22)	1.302	1.353	1.2856
R(17,18)	1.335	1.3406	1.3244
R(17,32)	1.0723	1.0714	1.0716
R(18,19)	1.4598	1.4764	1.4776
R(18,31)	1.0726	1.0717	1.0714
R(19,20)	1.3502	1.3765	1.3406
R(19,22)	1.3852	1.3568	1.4057
R(20,30)	1.0758	1.075	1.0734

Data Geometri Molekul Hasil Optimasi dalam Berbagai Keadaan.

R(21,25)	0.9946	0.9901	0.9959
R(23,26)	0.9937	1.0004	0.9959
Sudut Ikatan (°)	Keadaan dasar	Keadaan +1	Keadaan +2
A(2,1,20)	127.6865	127.7665	125.2039
A(2,1,21)	107.4513	107.9898	108.7566
A(20,1,21)	124.8622	124.2437	126.0394
A(1,2,3)	107.3868	107.137	107.3141
A(1,2,29)	125.3168	125.7807	124.3347
A(3,2,29)	127.2964	127.0823	128.3512
A(2,3,4)	107.3871	107.1375	108.2272
A(2,3,28)	127.2954	127.0828	127.7258
A(4,3,28)	125.3175	125.7798	124.0471
A(3,4,5)	127.6931	127.7672	127.936
A(3,4,21)	107.4505	107.9841	105.1281
A(5,4,21)	124.8564	124.2487	126.9359
A(4,5,6)	127.9789	128.162	126.5248
A(4,5,27)	114.8406	115.0296	117.1934
A(6,5,27)	117.1806	116.8084	116.2818
A(5,6,7)	124.591	124.1339	121.9608
A(5,6,24)	126.0784	125.9013	124.8731
A(7,6,24)	109.3306	109.9647	113.1661
A(6,7,8)	106.4163	106.5305	105.8361
A(6,7,38)	125.2034	125.1246	125.3021
A(8,7,38)	128.3803	128.3449	128.8618
A(7,8,9)	106.006	106.0089	106.2369
A(7,8,37)	128.5807	128.4064	128.8952
A(9,8,37)	125.4132	125.5846	124.8679
A(8,9,10)	122.6113	124.5523	124.7973
A(8,9,24)	111.8591	111.7341	109.3349
A(10,9,24)	125.5296	123.7136	125.8678
A(9,10,11)	125.5496	127.3089	125.7597
A(9,10,36)	117.1875	117.2586	118.6928
A(11,10,36)	117.2629	115.4324	115.5475
A(10,11,12)	126.9167	126.3268	125.2045
A(10,11,23)	127.4211	126.5099	126.039
A(12,11,23)	105.6621	107.1632	108.7565
A(11,12,13)	108.4747	107.6312	107.3139
A(11,12,35)	123.7627	124.4111	124.3353
A(13,12,35)	127.7627	127.9577	128.3508
A(12,13,14)	108.4723	107.6314	108.2274
A(12,13,34)	127.7613	127.9576	127.7266
A(14,13,34)	123.7665	124.411	124.0459
A(13,14,15)	126.9208	126.3265	127.9358

A(13,14,23)	105.6644	107.1628	105.1278
A(15,14,23)	127.4149	126.5107	126.9364
A(14,15,16)	125.5474	127.31	126.5247
A(14,15,33)	117.2674	115.4321	117.1935
A(16,15,33)	117.1852	117.258	116.2818
A(15,16,17)	122.6149	124.553	121.9614
A(15,16,22)	125.5273	123.7122	124.8732
A(17,16,22)	111.8578	111.7348	113.1655
A(16,17,18)	106.0083	106.0104	105.836
A(16,17,32)	125.4266	125.584	125.3028
A(18,17,32)	128.5651	128.4056	128.8612
A(17,18,19)	106.4141	106.5305	106.2378
A(17,18,31)	128.372	128.3444	128.8958
A(19,18,31)	125.2139	125.125	124.8665
A(18,19,20)	124.5909	124.1377	124.7985
A(18,19,22)	109.3284	109.9629	109.3334
A(20,19,22)	126.0807	125.8994	125.8681
A(1,20,19)	127.9838	128.1658	125.7595
A(1,20,30)	114.8469	115.0265	115.5483
A(19,20,30)	117.1693	116.8077	118.6922
A(1,21,4)	110.3243	109.7517	110.574
A(1,21,25)	124.8348	125.1247	124.6229
A(4,21,25)	124.8409	125.1237	124.803
A(16,22,19)	106.3914	105.7614	105.4273
A(11,23,14)	111.7266	110.4114	110.5744
A(11,23,26)	124.1366	124.7938	124.6228
A(14,23,26)	124.1366	124.7949	124.8028
A(6,24,9)	106.3879	105.7618	105.426
Sudut Torsi ( Å)	Keadaan dasar	Keadaan +1	Keadaan +2
D(20,1,2,3)	180.0091	180.0048	-180
D(20,1,2,29)	0.0153	-0.0002	0.0027
D(21,1,2,3)	0.025	0.0088	-0.0069
D(21,1,2,29)	-179.969	180.0038	179.9963
D(2,1,20,19)	-179.977	180.002	-179.996
D(2,1,20,30)	0.0302	0.0006	0.0072
D(21,1,20,19)	0.0049	-0.0027	0.0119
D(21,1,20,30)	180.0117	-180.004	-179.985
D(2,1,21,4)	-0.0085	-0.0066	0.0059
D(2,1,21,25)	-179.977	-180.002	179.9733
D(20,1,21,4)	-179.993	-180.003	179.9994
D(20,1,21,25)	0.0379	0.002	-0.0332
D(1,2,3,4)	-0.0318	-0.0077	0.0049
D(1,2,3,28)	-179.996	-180.003	180.0004

D(29,2,3,4)	179.9618	-180.003	-179.998
D(29,2,3,28)	-0.0026	0.0017	-0.0029
D(2,3,4,5)	180.0013	180.0032	179.9768
D(2,3,4,21)	0.0268	0.0038	-0.0015
D(28,3,4,5)	-0.0334	-0.0011	-0.0188
D(28,3,4,21)	179.9921	179.9995	180.0028
D(3,4,5,6)	-179.964	180.0031	-179.967
D(3,4,5,27)	0.0429	0.0024	0.0262
D(21,4,5,6)	0.0063	0.0024	0.0067
D(21,4,5,27)	-179.987	180.0017	-180
D(3,4,21,1)	-0.0115	0.0017	-0.0029
D(3,4,21,25)	179.9574	179.9969	-179.97
D(5,4,21,1)	-179.987	180.0023	-179.982
D(5,4,21,25)	-0.018	-0.0025	0.0512
D(4,5,6,7)	179.9967	180	179.9653
D(4,5,6,24)	0.0089	0.0006	-0.0296
D(27,5,6,7)	-0.0105	0.0006	-0.0282
D(27,5,6,24)	-179.998	180.0012	179.9769
D(5,6,7,8)	-179.992	180.0009	-179.998
D(5,6,7,38)	0.0205	-0.0001	0.0081
D(24,6,7,8)	-0.0025	0.0004	-0.0023
D(24,6,7,38)	-179.99	-180.001	180.0036
D(5,6,24,9)	179.9907	180.0007	179.9987
D(7,6,24,9)	0.0013	0.0013	0.0034
D(6,7,8,9)	0.0024	-0.0018	0.0001
D(6,7,8,37)	-179.976	-180.001	179.9987
D(38,7,8,9)	179.9894	-180.001	-180.006
D(38,7,8,37)	0.0107	0.0004	-0.0075
D(7,8,9,10)	-179.99	-180	-179.997
D(7,8,9,24)	-0.0018	0.0028	0.0018
D(37,8,9,10)	-0.0107	-0.0009	0.0046
D(37,8,9,24)	179.9777	180.0017	-179.997
D(8,9,10,11)	179.93	180.001	179.9898
D(8,9,10,36)	-0.0666	0.0007	0.001
D(24,9,10,11)	-0.0569	-0.0019	-0.0086
D(24,9,10,36)	179.9465	-180.002	-179.997
D(8,9,24,6)	0.0002	-0.0024	-0.0032
D(10,9,24,6)	179.9883	180.0002	179.9954
D(9,10,11,12)	-180.015	180.0006	-179.937
D(9,10,11,23)	0.0025	-0.0027	0.0578
D(36,10,11,12)	-0.018	0.0008	0.0518
D(36,10,11,23)	179.9992	-180.002	-179.953
D(10,11,12,13)	-179.968	180.0011	179.9906

D(10,11,12,35)	0.0251	0.0006	-0.008
D(23,11,12,13)	0.0178	0.0039	-0.0052
D(23,11,12,35)	-179.989	180.0034	179.9962
D(10,11,23,14)	179.9485	-180.004	-179.991
D(10,11,23,26)	0.122	-0.0014	0.0005
D(12,11,23,14)	-0.0372	-0.0072	0.0047
D(12,11,23,26)	-179.864	-180.004	179.9963
D(11,12,13,14)	0.0065	0.0007	0.0036
D(11,12,13,34)	179.9852	-180.001	-179.999
D(35,12,13,14)	-179.986	180.0012	180.0021
D(35,12,13,34)	-0.0076	-0.0002	-0.0007
D(12,13,14,15)	179.9488	-180.002	-179.985
D(12,13,14,23)	-0.0284	-0.005	-0.0009
D(34,13,14,15)	-0.0309	-0.0003	0.0177
D(34,13,14,23)	179.9918	-180.004	-179.998
D(13,14,15,16)	-179.936	-180.002	-180.005
D(13,14,15,33)	0.0178	-0.0016	-0.012
D(23,14,15,16)	0.0365	0.0022	0.014
D(23,14,15,33)	-180.01	180.0025	-179.993
D(13,14,23,11)	0.041	0.0076	-0.0025
D(13,14,23,26)	179.8675	180.0046	-179.994
D(15,14,23,11)	-179.936	180.0042	179.9818
D(15,14,23,26)	-0.1096	0.0012	-0.0098
D(14,15,16,17)	179.9844	-180.002	179.9383
D(14,15,16,22)	0.0031	0.0024	-0.063
D(33,15,16,17)	0.0307	-0.0018	-0.055
D(33,15,16,22)	-179.951	180.0021	179.9437
D(15,16,17,18)	-179.996	-180.004	179.9954
D(15,16,17,32)	0.001	0.0007	-0.0101
D(22,16,17,18)	-0.0128	-0.0075	-0.0034
D(22,16,17,32)	179.9846	-180.003	179.9911
D(15,16,22,19)	180.0016	-180	-179.992
D(17,16,22,19)	0.0186	0.0032	0.0065
D(16,17,18,19)	0.0011	0.0081	-0.0013
D(16,17,18,31)	179.995	180.0027	-179.999
D(32,17,18,19)	-179.996	180.0032	-179.996
D(32,17,18,31)	-0.0023	-0.0022	0.0067
D(17,18,19,20)	-179.999	-180.004	-179.987
D(17,18,19,22)	0.0099	-0.0067	0.0052
D(31,18,19,20)	0.0074	0.0011	0.011
D(31,18,19,22)	-179.984	-180.002	-179.997
D(18,19,20,1)	180.0005	-180.003	-179.998
D(18,19,20,30)	-0.0064	-0.0014	-0.0006

D(22,19,20,1)	-0.0092	0.0003	0.0115
D(22,19,20,30)	179.9838	180.0016	-179.992
D(18,19,22,16)	-0.0176	0.002	-0.0072
D(20,19,22,16)	179.9909	-180.001	179.9849

Perubahan muatan pada setiap keadaan pada koordinat (1,1), (6,6), dan (10,10)

No	Jenis	Keadaan 0	Keadaan 0	Keadaan 0	Keadaan tereksitasi radikal +1	Keadaan tereksitasi radikal +1	Keadaan tereksitasi radikal +1
atom	Atom	Reaktan (1,1)	Transisi (6,6)	Produk (10,10)	Reaktan (1,1)	Transisi (6,6)	Produk (10,10)
1	С	0.304737	0.308728	0.313404	0.284271	0.284358	0.284408
2	С	-0.199029	-0.198308	-0.197355	-0.183318	-0.183762	-0.184144
3	С	-0.199001	-0.198281	-0.19733	-0.18328	-0.183706	-0.184056
4	С	0.30466	0.30865	0.313327	0.284238	0.284352	0.284457
5	С	-0.162519	-0.167745	-0.173714	-0.108268	-0.109043	-0.109766
6	С	0.261802	0.272275	0.281474	0.233664	0.240285	0.245374
7	С	-0.127509	-0.130051	-0.133298	-0.105718	-0.106185	-0.106444
8	С	-0.198623	-0.192768	-0.186986	-0.185025	-0.178625	-0.173987
9	С	0.335609	0.330384	0.3245	0.289765	0.28607	0.283598
10	С	-0.25465	-0.248097	-0.241668	-0.121326	-0.123031	-0.126017
11	С	0.390303	0.373739	0.359247	0.355646	0.349706	0.345263
12	С	-0.156066	-0.157164	-0.158653	-0.134556	-0.13554	-0.136334
13	С	-0.156043	-0.157141	-0.158629	-0.134521	-0.135501	-0.136284
14	С	0.390269	0.373704	0.359211	0.35561	0.349667	0.345218
15	С	-0.254647	-0.248097	-0.241667	-0.121315	-0.123012	-0.125985
16	С	0.335612	0.33039	0.324505	0.289737	0.286022	0.283509
17	С	-0.198624	-0.192767	-0.186984	-0.18503	-0.17863	-0.173995
18	С	-0.127547	-0.130089	-0.133337	-0.105745	-0.106208	-0.106458
19	С	0.261799	0.272275	0.281474	0.233574	0.240126	0.245083
20	С	-0.162499	-0.167727	-0.173697	-0.108146	-0.108842	-0.109415
21	Ν	-0.774794	-0.775346	-0.776494	-0.780877	-0.780748	-0.78067
22	Ν	-0.759315	-0.772866	-0.782022	-0.701827	-0.704316	-0.705519
23	Ν	-0.839348	-0.816473	-0.796965	-0.74852	-0.743938	-0.738484
24	Ν	-0.75929	-0.772839	-0.781997	-0.701829	-0.704354	-0.705628
25	Н	0.3957	0.396942	0.398036	0.380349	0.381351	0.382014
26	Н	0.398788	0.404048	0.407871	0.420767	0.422538	0.424152
27	Н	0.165761	0.164019	0.162422	0.206869	0.206025	0.205283
28	Н	0.156961	0.157995	0.159396	0.187142	0.18672	0.186357
29	Н	0.156955	0.157989	0.15939	0.187133	0.186709	0.186341
30	Н	0.165755	0.164013	0.162416	0.206883	0.206056	0.205348
31	Н	0.163901	0.163813	0.163655	0.203594	0.204212	0.204728
32	Н	0.157632	0.157262	0.157094	0.191166	0.19173	0.192164
33	Н	0.152198	0.153971	0.155556	0.224936	0.223144	0.221664

	34	Н	0.178668	0.180262	0.18076	0.227135	0.228642	0.229828
	35	Н	0.17866	0.180254	0.180752	0.227125	0.228631	0.229816
	36	Н	0.152191	0.153964	0.15555	0.224924	0.223131	0.221648
	37	Н	0.157637	0.157267	0.157099	0.19117	0.191737	0.192177
	38	Н	0.163904	0.163816	0.163658	0.203604	0.204229	0.204756
7	1 1· ·1		1	1 1	1.1 1.	. (1 1) (	(1)	10)

Selisih muatan pada setiap keadaan di koordinat (1,1), (6,6) dan (10,10)

		Selisih						
No atom	Jenis Atom	Keadaan 0 (reaktan (1,1) - transisi (6,6))	Keadaan 0 (reaktan (1,1) - Produk (10,10))	Keadaan 0- keadaan +1 (Transisi (6,6))	Keadaan tereksitasi radikal +1 (Transisi (6,6) - Produk (10,10))	Keadaan tereksitasi radikal +1 (Reaktan (1,1) - Produk (10,10))	Keadaan 0 dengan keadaan tereksitasi radikal +1 (Reaktan (1,1) - Produk (10,10))	
1	С	0.0039910	0.0086670	-0.0243700	0.0000500	0.0001370	-0.0203290	
2	С	0.0007210	0.0016740	0.0145460	-0.0003820	-0.0008260	0.0148850	
3	С	0.0007200	0.0016710	0.0145750	-0.0003500	-0.0007760	0.0149450	
4	С	0.0039900	0.0086670	-0.0242980	0.0001050	0.0002190	-0.0202030	
5	С	-0.0052260	-0.0111950	0.0587020	-0.0007230	-0.0014980	0.0527530	
6	С	0.0104730	0.0196720	-0.0319900	0.0050890	0.0117100	-0.0164280	
7	С	-0.0025420	-0.0057890	0.0238660	-0.0002590	-0.0007260	0.0210650	
8	С	0.0058550	0.0116370	0.0141430	0.0046380	0.0110380	0.0246360	
9	С	-0.0052250	-0.0111090	-0.0443140	-0.0024720	-0.0061670	-0.0520110	
10	С	0.0065530	0.0129820	0.1250660	-0.0029860	-0.0046910	0.1286330	
11	С	-0.0165640	-0.0310560	-0.0240330	-0.0044430	-0.0103830	-0.0450400	
12	С	-0.0010980	-0.0025870	0.0216240	-0.0007940	-0.0017780	0.0197320	
13	С	-0.0010980	-0.0025860	0.0216400	-0.0007830	-0.0017630	0.0197590	
14	С	-0.0165650	-0.0310580	-0.0240370	-0.0044490	-0.0103920	-0.0450510	
15	С	0.0065500	0.0129800	0.1250850	-0.0029730	-0.0046700	0.1286620	
16	С	-0.0052220	-0.0111070	-0.0443680	-0.0025130	-0.0062280	-0.0521030	
17	С	0.0058570	0.0116400	0.0141370	0.0046350	0.0110350	0.0246290	
18	С	-0.0025420	-0.0057900	0.0238810	-0.0002500	-0.0007130	0.0210890	
19	С	0.0104760	0.0196750	-0.0321490	0.0049570	0.0115090	-0.0167160	
20	С	-0.0052280	-0.0111980	0.0588850	-0.0005730	-0.0012690	0.0530840	
21	Ν	-0.0005520	-0.0017000	-0.0054020	0.0000780	0.0002070	-0.0058760	
22	Ν	-0.0135510	-0.0227070	0.0685500	-0.0012030	-0.0036920	0.0537960	
23	Ν	0.0228750	0.0423830	0.0725350	0.0054540	0.0100360	0.1008640	
24	Ν	-0.0135490	-0.0227070	0.0684850	-0.0012740	-0.0037990	0.0536620	
25	Н	0.0012420	0.0023360	-0.0155910	0.0006630	0.0016650	-0.0136860	
26	Н	0.0052600	0.0090830	0.0184900	0.0016140	0.0033850	0.0253640	
27	Н	-0.0017420	-0.0033390	0.0420060	-0.0007420	-0.0015860	0.0395220	
28	Н	0.0010340	0.0024350	0.0287250	-0.0003630	-0.0007850	0.0293960	
29	Н	0.0010340	0.0024350	0.0287200	-0.0003680	-0.0007920	0.0293860	

-

30	Н	-0.0017420	-0.0033390	0.0420430	-0.0007080	-0.0015350	0.0395930
31	Н	-0.0000880	-0.0002460	0.0403990	0.0005160	0.0011340	0.0408270
32	Н	-0.0003700	-0.0005380	0.0344680	0.0004340	0.0009980	0.0345320
33	Н	0.0017730	0.0033580	0.0691730	-0.0014800	-0.0032720	0.0694660
34	Н	0.0015940	0.0020920	0.0483800	0.0011860	0.0026930	0.0511600
35	Н	0.0015940	0.0020920	0.0483770	0.0011850	0.0026910	0.0511560
36	Н	0.0017730	0.0033590	0.0691670	-0.0014830	-0.0032760	0.0694570
37	Н	-0.0003700	-0.0005380	0.0344700	0.0004400	0.0010070	0.0345400
38	Н	-0.0000880	-0.0002460	0.0404130	0.0005270	0.0011520	0.0408520

Kondisi	Nilai Selisih	Nilai Selisih/2	Reaktan (1,1) + (Nilai selisih/2)	Produk (10,10) - (Nilai selisih/2)
Keadaan 0 dengan keadaan tereksitasi radikal +1 (Reaktan (1,1) - Produk (10,10))	0.128662	0.064331	-0.19032	-0.19032
Keadaan tereksitasi radikal +1 (Reaktan (1,1) - Produk (10,10))	-0.00467	-0.00234	-0.12365	-0.12365
Keadaan 0 (reaktan (1,1) - Produk (10,10))	0.01298	0.00649	-0.24816	-0.24816

#### Lampiran 5. Contoh File Input Guassian untuk Optimasi Porfirin

%chk=D:\Tugas Akhir\Gausian\Gambar Ghana\Optimasi 6-31g (d p) (0)

Singlet.chk

# opt hf/6-31g(d,p) geom=connectivity

Optimasi 6-31g (d p) (0) Singlet

01			
С	4.25323839	1.89619081	-0.93560008
С	4.63903473	3.25099541	-1.23437371
С	3.47665767	3.92508860	-1.26290340
С	2.41822579	2.97943028	-0.98136959
С	1.08476232	3.25600757	-0.96077449
С	0.06958108	2.34602701	-0.71109782
С	-1.33685993	2.63244442	-0.66654735
С	-1.97796310	1.48581705	-0.40228913
С	-0.99737373	0.52497450	0.02355843
С	-1.15379306	-0.85602387	0.04538678
С	-0.25578604	-1.77620706	-0.32630756
С	-0.43950457	-3.21178619	-0.28087542
С	0.77217465	-3.78244858	-0.34765042
С	1.73120897	-2.71007612	-0.52048408
С	3.09525501	-2.87179697	-0.69782486
С	4.03154657	-1.86587967	-0.85331606
С	5.44796184	-2.05059542	-1.01912273
С	5.95940275	-0.90733322	-1.49835206
С	4.88798523	0.05138086	-1.55879054
С	5.51243151	1.23745379	-1.19082607
Ν	2.97324375	1.82890360	-0.47798981
Ν	3.75740211	-0.53876596	-1.06943938

## **Lampiran 6.** Contoh File Output Guassian untuk Optimasi Porfirin Entering Link $1 = C:\langle G09W \rangle | 1.exe PID = 7424.$

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009, Gaussian, Inc.

All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian(R) 09 program. It is based on

the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.),

the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.),

the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.),

the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.),

the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.),

*************

Gaussian 09: IA32W-G09RevA.02 11-Jun-2009

01-Dec-2020

*******

%chk=D:\Tugas Akhir\Gausian\Gambar Ghana\Optimasi 6-31g (d p) (0) Singlet.chk

# opt hf/6-31g(d,p) geom=connectivity

_____

YOU CAN LEAD A BOY TO COLLEGE.... BUT YOU CANNOT MAKE HIM THINK....

#### ELBERT HUBBARD

Job cpu time: 0 days 5 hours 27 minutes 58.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 119 Int= 0 D2E= 0 Chk= 12 Scr= 1 Normal termination of Gaussian 09 at Tue Dec 01 18:51:20 2020.

## Lampiran 7. Contoh File Input Guassian untuk Perhitungan Koordinatkoordinat Energi PES

%chk=D:\Alfian\Lab\Lab\Energi\Keadaan dasar\Hasil Energi RD\Arahan dari mas kamal\Keadaan dasar ke keadaaan +1\RA 1\RA 1- RB 1.chk # uhf/6-31g(d,p) geom=connectivity

UHF 6-31g (d p) Singlet

01			
С	1.08363700	-2.89185200	-0.00026600
С	0.65570100	-4.21427500	-0.00003400
С	-0.73625800	-4.20104000	-0.00011800
С	-1.13896700	-2.87075700	0.00033600
С	-2.47415400	-2.36221300	0.00046000
С	-2.87178300	-1.07195200	0.00023500
С	-4.26426100	-0.63389600	0.00031500
С	-4.23987600	0.70090100	-0.00015100
С	-2.82233100	1.07965500	-0.00057900
С	-2.38672900	2.44854900	-0.00093800
С	-1.10267500	2.86323200	0.00000300
С	-0.62582200	4.24662000	-0.00062600
С	0.70699000	4.23395700	-0.0000200
С	1.15740800	2.84175600	0.00090200
С	2.43329300	2.40261000	0.00074800
С	2.84258800	1.02566500	0.00034900
С	4.25253100	0.61976100	-0.00013500
С	4.25131700	-0.71527800	-0.00049000
С	2.85064100	-1.12650900	-0.00025400
С	2.42828000	-2.40894600	-0.00046100
Ν	-0.02027300	-2.10784100	0.00008000

## Lampiran 8. Contoh File Output Guassian untuk Perhitungan Koordinatkoordinat Energi PES

Entering Link  $1 = C:\langle G09W \rangle 11.exe PID = 6824.$ 

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009, Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian(R) 09 program. It is based on

Gaussian 09: IA32W-G09RevA.02 11-Jun-2009

13-Aug-2021

******

%chk=D:\Alfian\Lab\Lab\Energi\Keadaan dasar\Hasil Energi RD\Arahan dari mas kama

l\Keadaan dasar ke keadaaan +1\RA 1\RA 1- RB 1.chk

-----

# uhf/6-31g(d,p) geom=connectivity

-----

1/38=1,57=2/1; 2/12=2,17=6,18=5,40=1/2; 3/5=1,6=6,7=101,11=2,16=1,25=1,30=1,116=2/1,2,3; 4//1; 5/5=2,38=5/2; 6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;99/5=1,9=1/99;

-----

_____

UHF 6-31g (d p) Singlet

Symbolic Z-matrix: Charge = 0 Multiplicity = 1The electronic state of the initial guess is 1-A. Initial guess <Sx>= 0.0000 <Sy>= 0.0000 <Sz>= 0.0000 <S**2>= 0.0000 S= 0.0000 Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 128 cycles. Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06. Requested convergence on energy=1.00D-06. No special actions if energy rises. Integral accuracy reduced to 1.0D-05 until final iterations. Initial convergence to 1.0D-05 achieved. Increase integral accuracy. SCF Done: E(UHF) = -983.287126554A.U. after 17 cycles Convg = 0.4120D-08-V/T = 2.0010<Sx>= 0.0000 <Sy>= 0.0000 <Sz>= 0.0000 <S**2>= 0.0000 S= 0.0000 <L.S>= 0.0000000000E+00 Annihilation of the first spin contaminant:  $S^{**2}$  before annihilation 0.0000, after 0.0000

#### CURIOUSER AND CURIOUSER

#### -- ALICE, IN WONDERLAND

Job cpu time: 0 days 0 hours 8 minutes 16.0 seconds. File lengths (MBytes): RWF= 173 Int= 0 D2E= 0 Chk= 9 Scr= 1 Normal termination of Gaussian 09 at Fri Aug 13 06:06:10 2021.