

**KOMPUTASI SUSEPTIBILITAS NONLINIER
MOLEKUL *Poly (p-Phenylene Vinylene)*
DENGAN METODA PARISER-PARR-POPLE (PPP)**

O. Nurhilal, FitriLawati, R.E. Siregar
Jurusan Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran

ABSTRAK

Dalam riset ini, dipelajari secara teori sifat optik nonlinier polimer terkonjugasi dalam hal ini adalah oligomer *poly(p-phenylene vinylene)* atau PPV dengan panjang rantai satu sampai empat mer, di mana setiap mer mengandung delapan elektron- π . Metoda perhitungan Kuantum Kimia yang dipakai untuk menentukan struktur elektronik polimer adalah metode semi-empirik Pariser-Parr-Pople (PPP). Dari oligomer-oligomer PPV tersebut akan dihitung energi-energi keadaan dan momen-momen dipole transisi sebagai fungsi panjang rantai atau jumlah mer. Akhirnya, dengan besaran-besaran itu dapat dihitung suseptibilitas order ketiga sebagai fungsi panjang rantai dari polimer tersebut. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa suseptibilitas order ketiga per jumlah molekul (disebut polarisabilitas order ketiga) sebagai fungsi panjang rantai dapat diungkapkan dengan fungsi $\chi^{(3)}(N) \sim N^b$ dengan $b=2,89$. Hasil ini sangat sesuai dengan hasil perhitungan peneliti lain untuk poliasetilen.

Kata kunci : PPV, energi keadaan, momen transisi, suseptibilitas, PPP

ABSTRACT

In this research, we studied theoretically the nonlinear property of conjugated polymer ; oligomers of poly(p-phenylene vinylene) with chain length of one up to four mers, where a mer consist of eight electrons. The calculation method of Quantum Chemistry used in this work is semi-empiric Pariser-Parr-Pople method. With those oligomers of polymer, we calculated the state energies and the dipole moment transitions to determine the electronic structure of those oligomers as a function of their chain length. Finally, by using those parameters we calculated the third order susceptibility as a function of their chain length. The results shown that the susceptibility per number of molecules (called as third order polarizability) as a function of their chain length can be expressed as $\chi^{(3)}(N) \sim N^b$ where $b=2.89$. This is agree with the result of other work for polyacetylene.

Keyword : PPV, state energy, moment transition, susceptibility, PPP

PENDAHULUAN

Polimer terkonjugasi dalam keadaan padat memperlihatkan sifat optik yang menarik yang berhubungan dengan delokalisasi elektron- π disepanjang rantai polimer. Sifat optik tersebut ditunjukkan dengan suseptibilitas non linier. *Poly (p-Phenylene-Vinylene)* (PPV) merupakan polimer terkonjugasi dengan sifat optik yang besar (Bubeck, 1995).

Pada makalah ini akan dikaji perhitungan suseptibilitas nonlinier secara teori dengan metoda perhitungan semiempiris *Pariser-Parr-Pople* (PPP). Suseptibilitas non linier molekul *Poly (p-Phenylene-Vinylene)* (PPV) dapat dihitung berdasarkan struktur

elektronik bahan tersebut. Dalam hal ini suseptibilitas nonlinier berhubungan dengan polarisabilitas nonlinier dan polarisabilitas nonlinier berhubungan dengan struktur elektronik bahan.

Struktur elektronik satu unit PPV dengan delapan atom karbon (delapan elektron- π) dapat dipecahkan melalui pendekatan sistem atom dengan banyak elektron, dimana energi potensial yang dimiliki elektron berasal dari potensial tarik dari inti dan potensial dorong antar elektron (Hong-ku Shin, dkk 1995).

Pemecahan struktur elektronik pada PPV untuk keadaan dasar akan memberikan informasi tentang nilai koefisien kombinasi linier dan energi keadaan elektron pada setiap orbital. Pemecahan struktur elektronik untuk keadaan eksitasi akan memberikan informasi tentang beda energi keadaan dan momen dipol listrik. Berdasarkan nilai-nilai tersebut selanjutnya dihitung generasi harmonik ketiga (THG) yang berkaitan dengan suseptibilitas nonlinier $\chi^{(3)}$. Metoda perhitungan semiempiris *Pariser-Parr-Pople* (PPP) digunakan untuk menjelaskan interaksi antar elektron- π (McBranch, dkk 1989).

KAJIAN PUSTAKA

Suatu orbital molekul dipandang sebagai kombinasi linier dari seluruh orbital atom yang ditempati oleh elektron-elektron valensi (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO).

Dalam mekanika kuantum Hamiltonian efektif elektron tunggal dalam sistem elektron diberikan oleh persamaan

$$\sum_j (F_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0; \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

di mana c_j adalah koefisien kombinasi linier bagi orbital atom ϕ_j dalam orbital molekul ψ dan ϵ adalah energi orbital molekul. F_{ij} adalah matrik Fock yang nilainya diberikan oleh persamaan berikut :

$$F_{ij} = -2,5 \exp[(1,397 - r_{ij})/0,6] - 1/2 P_{ij} \gamma_{ij}; \quad i \neq j \quad (2)$$

$$F_{ii} = -I_i - \sum_{j \neq i} Z_j \gamma_{ij} + \sum_{k \neq i} P_{kk} \gamma_{ik} - 1/2 P_{ii} \gamma_{ii} \quad (3)$$

$P_{ij} = \sum_r 2c_{ri} c_{rj}$ adalah order ikatan, $r_{ij} = 1,52 - 0,21 P_{ij}$ adalah jarak antara dua atom karbon yang dirumuskan oleh Coulson dan γ_{ij} adalah potensial coulomb yang dihitung dengan rumus Ohno (Siregar R.E 2003).

$$\gamma_{ij} = \frac{11}{\sqrt{1 + 0,584 r_{ij}^2}} \quad (4)$$

Kemudian S_{ij} adalah intergral overlap.

Dari hasil perhitungan energi orbital molekul $\{\epsilon_r\}$ selanjutnya dapat ditentukan energi keadaan dasar (E_g) dan energi keadaan eksitasi (E_n) untuk N buah elektron- π dengan persamaan berikut :

$$E_g = \sum_{r=1}^{N/2} 2\epsilon_r \quad (5)$$

$$E_n = \left(\sum_{r(\neq 1)}^{N/2} 2\epsilon_r \right) + \epsilon_i + \epsilon_k \quad (6)$$

dimana n menyatakan eksitasi elektron dari ψ_i ke ψ_k .

Beda energi dengan keadaan dasar adalah:

$$\Delta E_{ng} = E_n - E_g = \varepsilon_k - \varepsilon_i \quad (7)$$

Pada dasarnya setiap elektron mempunyai peluang untuk bertransisi dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi apabila radiasi elektromagnetik diserap oleh molekul. Peluang terbesar terjadinya transisi ada pada konfigurasi MO dari suatu elektron ke- i ($\ln-1$) atau \ln ke- k ($\ln+1$) atau $\ln+2$) (Siregar R.E. dkk 1999). Transisi elektron dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi akan melibatkan momen dipol transisi μ_{gn} , yang besarnya dapat dihitung secara kuantum.

$$\mu_{gn} = e \langle \Psi_g | \sum_p x_p | \Psi_i^k \rangle = e \sum_{pq} c_{ip} c_{kq} x_p \delta_{pq} \quad (8)$$

Dalam hal ini c_{ip} dan c_{kq} adalah koefisien kombinasi linier.

Untuk momen transisi antara dua fungsi keadaan eksitasi, yaitu antara keadaan eksitasi ke- n dan ke- m dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$\begin{aligned} \mu_{nm} &= e \sum_p c_{kp} c_{lq} x_p && \text{jika } i = j \text{ dan } k \neq l \\ \mu_{nm} &= -\frac{1}{2} e \sum_p c_{ip} c_{jq} x_p && \text{jika } k = l \text{ dan } i \neq j \end{aligned} \quad (9)$$

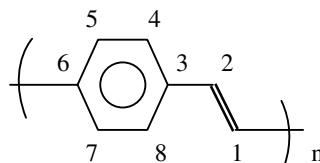
dengan e adalah muatan elektron yang besarnya 1 *atomic unit* (au).

Berdasarkan harga-harga besaran diatas dapat ditentukan besarnya suseptibilitas order ke-tiga sepanjang sumbu-x dengan persamaan (Boyd, 1992):

$$\begin{aligned} Z_{xxxx} &= \frac{\chi_{xxxx}^{(3)}}{N} (\omega_\sigma, \omega_r, \omega_q, \omega_p) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{mnv} \left(\frac{\mu_{gv} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{(\omega_{vg} - 3\omega)(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right. \\ &\quad + \frac{\mu_{gv} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{(\omega_{vg} + \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \\ &\quad + \frac{\mu_{gv} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{(\omega_{vg} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \\ &\quad \left. + \frac{\mu_{gv} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{(\omega_{vg} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)(\omega_{mg} + 3\omega)} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

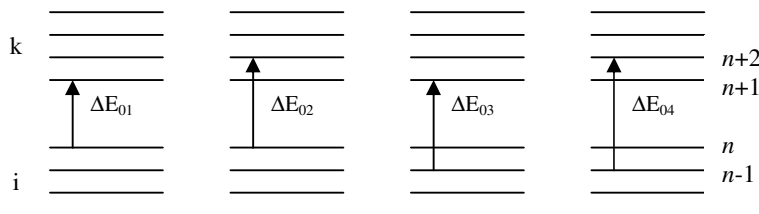
Struktur elektronik molekul PPV dihitung berdasarkan skema penomoran atom-atom karbon seperti yang ditunjukkan pada Gb. 1.



Gambar 1. Struktur kimia PPV dan penomoran atom-atom karbonnya

1. Energi keadaan

Energi-energi keadaan orbital molekul (ϵ) diperoleh dari proses diagonalisasi matriks Fock yang merupakan energi keadaan untuk setiap orbital molekul (ψ). Beda energi keadaan orbital atom pada pita valensi (i) dengan orbital molekul pada pita konduksi (k) merupakan besar energi yang diperlukan untuk eksitasi elektron dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi bersangkutan. Besarnya energi eksitasi dihitung dari empat keadaan konfigurasi MO elektron ke- i yaitu ($ln-1>$ atau $ln>$) dalam pita valensi ke elektron ke- k yaitu ($ln+1>$ atau $ln+2>$) dalam pita konduksi seperti yang ditunjukkan pada Gb. 2.



Gambar 2. Keadaan-keadaan *low-lying single-excitation*

Besar beda energi keadaan dari ΔE_{01} sampai ΔE_{04} merupakan energi eksitasi elektron dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi. Sedangkan besar energi keadaan dari ΔE_{12} ke ΔE_{34} merupakan energi eksitasi elektron dari keadaan eksitasi yang satu ke keadaan eksitasi yang lain. Hasil perhitungan beda energi keadaan untuk molekul PPV tertera pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil perhitungan beda energi keadaan

Beda Energi (eV)	Banyaknya elektron			
	N=8	N=16	N=24	N=32
ΔE_{01}	8,7248	7,1109	6,5400	6,2808
$\Delta E_{02}=\Delta E_{03}$	9,6808	8,3876	7,3586	6,8314
ΔE_{04}	10,6367	9,6643	8,1772	7,3820
$\Delta E_{12}=\Delta E_{13}$	0,9559	1,2767	0,8186	0,5506
$\Delta E_{24}=\Delta E_{34}$	0,9559	1,2767	0,8186	0,5506

Berdasarkan data beda energi pada Tabel 1 dapat ditunjukkan bahwa semakin panjang rantai molekul, semakin kecil beda energi antara keadaan dasar dan keadaan eksitasi. Hubungan antara energi eksitasi relatif terhadap keadaan dasar dengan jumlah elektron dalam setiap molekul PPV ditunjukkan pada Gb. 3, dimana hubungan linier terjadi mulai dari $N=16$. Terlihat pula bahwa ekstrapolasi ke $N = \infty$ menghasilkan $E_i > 5$ eV. Harga ini jauh lebih besar dari harga eksperimen 2,4 eV.

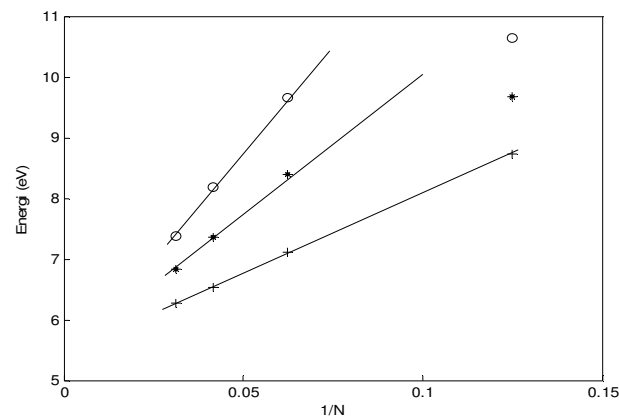
2. Momen dipol

Eksitasi elektron dari satu keadaan ke keadaan yang lain berlangsung melalui transisi momen dipol. Perhitungan momen dipol melibatkan nilai koefisien kombinasi linier dan nilai-nilai x , yaitu jarak setiap atom karbon dari titik nol pada sumbu x .

Besarnya momen dipol dihitung dari empat keadaan konfigurasi MO elektron ke- i dalam pita valensi yaitu ($ln-1>$ atau $ln>$) ke elektron ke- k dalam pita konduksi yaitu ($ln+1>$ atau $ln+2>$). Hasil perhitungan momen dipol molekul PPV tertera pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil perhitungan momen dipol

Momen dipol (debye)	Banyaknya elektron			
	N=8	N=16	N=24	N=32
μ_{01}	0,9607	0,0360	-5,3430	-0,0770
μ_{02}	0,5872	0,0357	0,2857	0,1151
μ_{03}	0,5559	0,0169	0,3017	-0,2814
μ_{04}	-0,1831	-0,1175	-0,8629	0,3566
$\mu_{12}=\mu_{24}$	-0,3833	-2,6434	-2,2372	-8,6178
$\mu_{13}=\mu_{34}$	0,9031	1,1571	1,0052	1,7168

**Gambar 3.** Energi keadaan eksitasi rendah relatif terhadap keadaan dasar

3. Suseptibilitas Order ke-tiga

Suseptibilitas order ke-tiga dihitung dengan menggunakan data pada Tabel 1 dan Tabel 2. Hasil perhitungan suseptibilitas molekul PPV dengan 8 elektron sampai 32 elektron ditunjukkan dalam spektrum suseptibilitas order ke-tiga seperti Gb. 4.

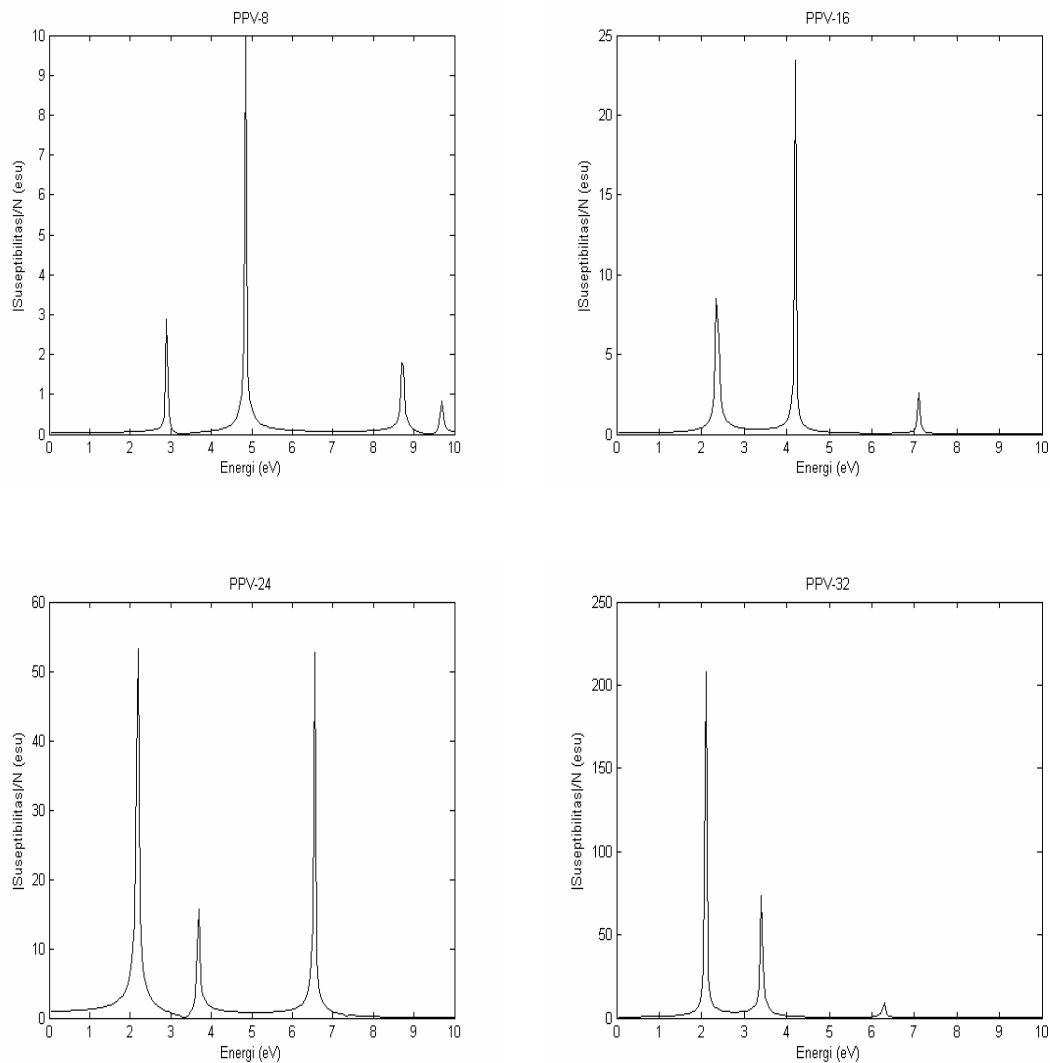
Dari spektrum suseptibilitas pada Gb.4 untuk molekul PPV dengan 8, 16, 24 dan 32 elektron, suseptibilitas order ke-tiga, $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ terjadi pada energi 2,9 eV, 2,4 eV, 2,2 eV dan 2,1 eV (THG).

Hasil eksperimen sebelumnya dilaporkan nilai maksimum $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ untuk THG terjadi pada energi 2,7 eV (Mathy, dkk., 1996) pada panjang gelombang maksimum 457 nm, 2,5 eV (Abe S, dkk., 1996) dan 2,9 eV (Chandross dkk., 1996).

Hasil perhitungan suseptibilitas order ke-tiga untuk semua harga energi tertera pada Tabel 3.

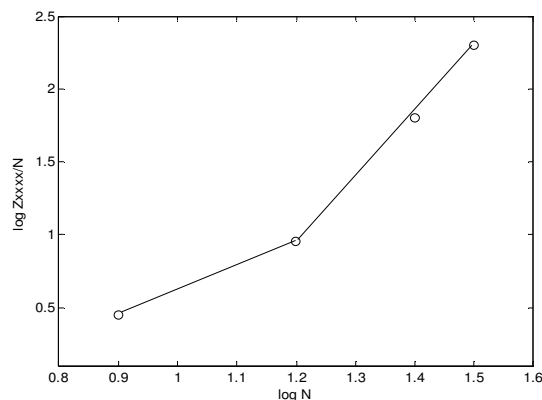
Tabel 3. Nilai suseptibilitas order ke-tiga molekul PPV

Nilai	Banyaknya elektron											
	N=8			N=16			N=24			N=32		
$\chi^{(3)}/N$ (au)	3	10	2	9	24	3	54	16	54	210	75	10
$h\omega$ (eV)	2,9	4,8	8,7	2,4	4,2	7,2	2,2	3,7	6,5	2,1	3,4	6,3



Gambar 4. Spektrum suseptibilitas order ke-tiga PPV-8 dan PPV-32

Nilai suseptibilitas order ke-tiga tergantung pada panjang rantai molekul PPV semakin panjang rantai molekul (N semakin besar), suseptibilitas order ke-tiga semakin besar. Peningkatan suseptibilitas order ke-tiga untuk THG ditunjukkan pada Gb. 5. Dari Gb. 5 dapat dihitung hubungan linieritas suseptibilitas order ke-tiga sebagai fungsi dari banyaknya elektron (N) melalui persamaan $\chi^{(3)}/N \propto N^b$ yang dipenuhi oleh eksponen $b = 2,89$ untuk $N > 8$, dimana b dihitung dengan regresi linier.



Gambar 5. Peningkatan suseptibilitas order ke-tiga

KESIMPULAN

Hasil perhitungan energi eksitasi molekul PPV memperlihatkan hubungan linier antara energi eksitasi rendah terhadap peningkatan jumlah elektron mulai dari $N=16$. Ekstrapolasi ke $N=\infty$ menghasilkan $E_1 > 5$ eV.

Hasil perhitungan terhadap suseptibilitas order ke-tiga, diperoleh spektrum suseptibilitas order ke-tiga molekul PPV terjadi pada energi 2,9 eV, 4,8 eV, 8,7 eV untuk 8 elektron, 2,4 eV, 4,2 eV, 7,2 eV untuk 16 elektron, 2,2 eV, 3,7 eV, 6,5 eV untuk 24 elektron dan 2,1 eV, 3,4 eV, 6,3 eV untuk 32 elektron. Hasil perhitungan suseptibilitas order ke-tiga terhadap molekul PPV untuk 8 elektron untuk puncak pertama (THG) ini mendekati hasil secara eksperimen yaitu pada energi foton 2,7 eV. Hasil perhitungan terhadap suseptibilitas order ke-tiga molekul PPV dengan 8 elektron sampai 32 elektron menunjukkan bahwa suseptibilitas order ketiga yang baik adalah suseptibilitas PPV dengan 32 elektron, dimana suseptibilitas menurun dengan naiknya energi foton.

Peningkatan suseptibilitas order ke-tiga terhadap N memenuhi hubungan N^b dengan nilai $b=2,89$.

DAFTAR PUSTAKA

- Boyd, R.W. 1992. *Nonlinear Optics*. United Kingdom Edition published by Academic Press Limited. London.
- Bubeck, C. 1995. *Relations Between Structure and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Conjugated Polymers*. *Nonlinear Optics*, Vol.10 pp. 13-22.
- Chandross M., S. Mazumdar. M. Hamaguci. K. Yoshino. *Optical Absorption in the Substituted Phenylene-based Conjugated Polymer: Theory and Experiment*. *Physical Review B*, Vol. 55 Num.3 (1996).
- Hong-ku Shin, D. Hwang, L. Kwang-sup. 1995. *Electrical and Optical Properties of Poly[2,5-Bis(Trimethylsilyl)-1,4-PhenyleneVinylene] and PPV Copolymer*. *Mol. Cryst.Liq.Cryst. Vol.267*.pp.7-14.
- Mathy A. Ueberhofen K. Schenk R. Gregorius. Garay R. Mullen K. C. Bubeck. 1996. *Third Harmonic Generation Spectroscopy of poly(p-phenylenevinylene):Acomparison with Oligomer and Scaling Laws Conjugated Polymer*. *Physical Review B*. Vol 53. Numb.8.

- McBranch, D., Sinclair, M., Heeger, J., Patil, A.O., Shi, S., Askari, S, and Wudl, F. 1989. *Linear and Nonlinear Optical Studies of poly(p-phenylenevinylene) Derivatives and PDA*. *J. Synthetic Metals*, 29, E85-E90.
- Shimoi, Y. and Abe, S. 1996. *Electronic and Optical Properties of Neutral and Charged poly(p-phenylenevinylene)*. *J. Synthetic Metals* 78, 219-226.
- Siregar R.E., 2003. *Kimia Kuantum*. Universitas Padjadjaran Bandung.
- Siregar R.E., May On Tjia. 1999. *Study of Nonlinear Optical Response of trans-(CH)_N with a Chain Length Dependent Screened Potensial*. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1150-1156.