BAB II

DASAR-DASAR SPEKTROSKOPI MOLEKUL DIATOMIK

Spektroskopi dapat didefinisikan sebagai pemetaan tingkat-tingkat tenaga suatu sistem fisis (dalam hal ini molekul) berdasarkan rekaman spektrum radiasi yang dipancarkan atau diserap pada proses transisi antar-tingkat tenaga sistem fisis tersebut (Svanberg,1992). Dengan kata lain, spektroskopi merupakan analisis berbagai macam tipe radiasi baik berupa radiasi gelombang elektromagnetik maupun radiasi partikel.

Dalam spektroskopi molekuler, tampilan spektrum molekul gas diatomik berbentuk pita-pita yang terdapat dalam daerah spektrum gelombang elektromagnetik yaitu pada daerah sinar-γ, sinar-X, ultra violet, cahaya tampak, infra merah, gelombang mikro (*microwave*) dan gelombang radio. Meskipun dengan metode spektroskopi modern beresolusi tinggi, pita-pita ini terpecah menjadi garis-garis spektrum yang sangat banyak dan halus dan terpisah dalam jarak yang sangat dekat, namun spektrum molekuler tetap disebut sebagai spektrum pita (*band spectra*) untuk membedakan dengan spektrum atomik yang disebut spektrum garis (*line spectra*) (Glasstone,1944)

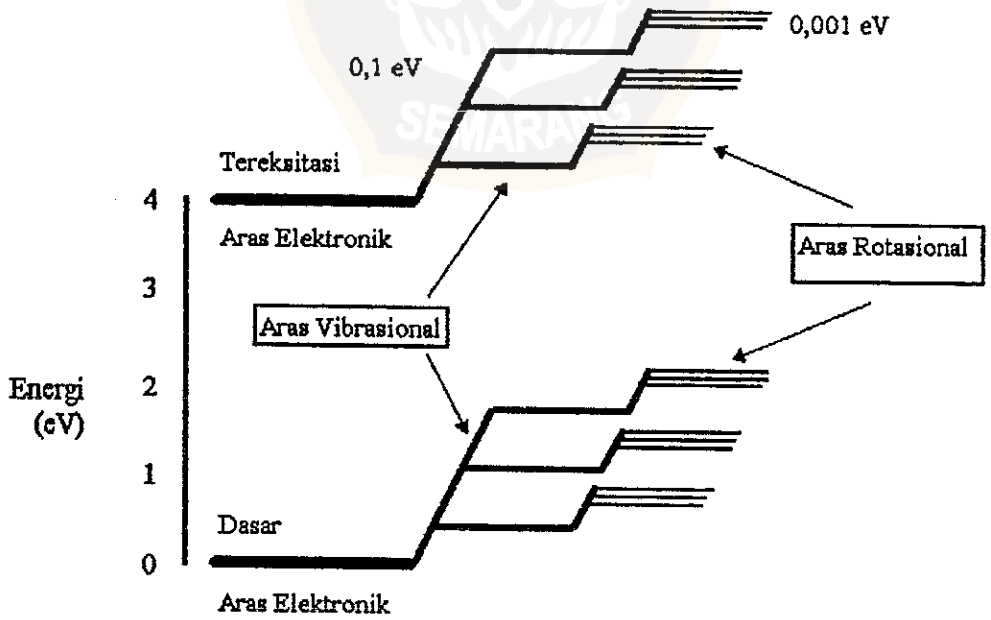
2.1. Tingkat-tingkat Tenaga Molekul Diatomik

Molekul diatomik terbentuk dari ikatan dua atom sedemikian sehingga tenaga total yang dimiliki menjadi lebih kecil dibanding jumlah tenaga masing-

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

masing atom penyusunnya. Terdapat dua jenis molekul diatomik, yaitu molekul homonuklir (terdiri dari dua atom unsur yang sama, seperti H_2, O_2, N_2, dsb.) dan molekul heteronuklir (terdiri dari dua atom unsur yang berbeda, seperti CO, CN, HCl dsb.). Ikatan antar atom dalam molekul diatomik berupa ikatan ion atau ikatan kovalen. Ikatan yang lebih lemah terdapat dalam molekul-molekul van der Waals.

Diagram tingkat-tingkat tenaga dalam molekul lebih rumit dibandingkan tingkat tenaga untuk atom karena selain memiliki tingkat tenaga elektronik yang berhubungan dengan susunan elektron, molekul juga memiliki tingkat-tingkat tenaga vibrasional dan rotasional yang berhubungan dengan gerakan vibrasi dan rotasi dari atom-atom penyusun molekul. Setiap tingkat tenaga elektronik terbagi menjadi beberapa tingkat tenaga yang lebih halus yang dinamakan tingkat tenaga vibrasional, kemudian tingkat tenaga vibrasional ini terbagi lagi menjadi tingkat-tingkat tenaga yang lebih halus yang dinamakan tingkat tenaga rotasional. Skema tingkat tenaga tersebut ditampilkan pada Gb.2.1.



Gambar 2.1: Skema diagram tingkat tenaga molekul diatomik (Svanberg,1992)

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

II.1.1. Tingkat Tenaga Elektronik

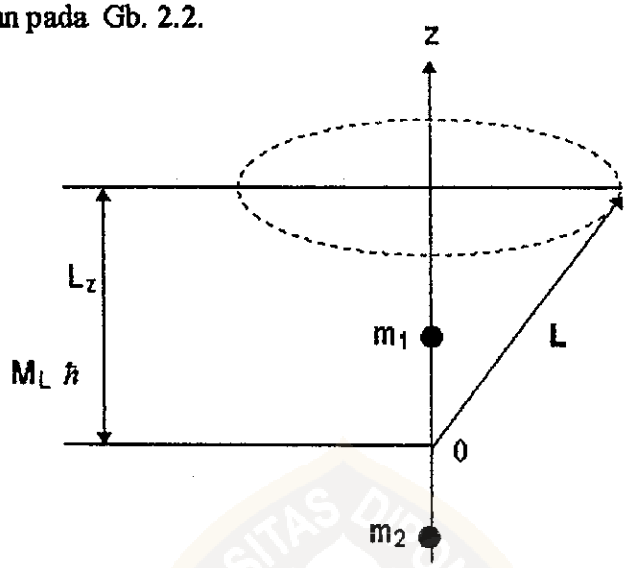
Tingkat tenaga elektronik molekul memiliki kerumitan yang jauh lebih tinggi dibanding dengan atom. Interaksi pada molekul melibatkan dua atom atau lebih yang masing-masing memiliki susunan elektronik tersendiri sehingga terdapat beberapa titik pusat, satu untuk masing-masing atom penyusun molekul. Pada kasus molekul diatomik akan terdapat dua titik pusat sesuai dengan jumlah atom penyusunnya yang akan berpengaruh pada pembahasan teoretisnya. Pembahasan dengan menggunakan pendekatan medan pusat (*central field approximation*) yang memiliki satu titik pusat seperti pada atom tidak dapat diterapkan pada molekul diatomik sehingga digunakan sistem simetri silindris (*cylindrical symmetry*). Sistem simetri ini memungkinkan pemisahan persamaan Schrödinger menjadi persamaan-persamaan yang sesuai dengan nilai absolut proyeksi momentum angular pada sumbu simetri.

Orbital elektronik pada molekul dilambangkan dengan $\sigma, \pi, \delta, \phi$,...seperti penamaan orbital *s,p,d,f,...* pada atom yang berhubungan dengan nilai bilangan kuantum untuk proyeksi orbital momentum sudut (m_l) 0,1,2,3.... Pada molekul homonuklir terdapat pusat simetri, sehingga orbitalnya dibedakan menurut paritas fungsi gelombangnya, yaitu *g* untuk genap (dari bahasa Jerman, *gerade*) dan *u* untuk ganjil (*ungerade*) sehingga notasinya menjadi : σ_g, σ_u, π_g, π_u,.... (Svanberg,1992).

Momentum sudut orbital total elektron dalam suatu molekul diatomik bukan merupakan konstanta gerakan karena elektron tidak bergerak dalam suatu medan pusat sehingga sambatan momentum sudut elektron akan berbeda dengan kasus atom. Molekul diatomik memiliki simetri axial dengan sumbu yang menghubungkan kedua

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

inti atom penyusunnya sebagai sumbu simetri. Hanya komponen momentum sudut orbital elektron L_z sepanjang sumbu simetri tersebut yang merupakan konstanta gerakan. Momentum sudut total **L** akan berpresesi di sekeliling sumbu simetri seperti disajikan pada Gb. 2.2.



Gambar 2.2. : Skema presesi L dalam molekul diatomik (Svanberg,1992)

Komponen **L** yang diproyeksikan terhadap sumbu simetri dinyatakan dengan bilangan kuantum M_L

$$M_L = L, L-1, \ldots, -L \tag{2.1}$$

Karena medan antar inti atom bersifat listrik dan tidak bersifat magnetik, tenaga tidak mengalami perubahan meskipun nilai M_L berubah. Medan antar inti ini sangat kuat sehingga pemisahan tenaga antar aras dengan nilai M_L yang berbeda menjadi cukup penting. Nilai mustlak M_L dilambangkan dengan Λ dengan nilai:

$$\Lambda = |M_L|,\ \Lambda = 0,1,2,3,\ldots,L \tag{2.2}$$

dengan aras-aras tenaga yang bersangkutan dilambangkan sebagai:

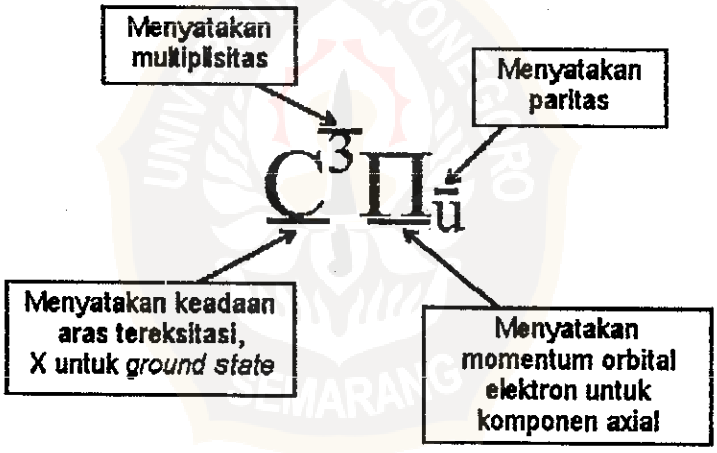
Λ =	0	1	2	3
	Σ	Π	Δ	Φ

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Aras di atas Σ terdegenerasi lipat dua karena simetri $M_L \leftrightarrow -M_L$.

Bilangan kuantum spin elektron S diperlukan untuk menandai aras-aras tenaga pada molekul yang dinotasikan dengan Σ. Molekul diatomik memiliki S yang berpresesi di sekeliling sumbu antar inti dan memiliki proyeksi 2S+1 yang menyatakan multiplisitas (*multiplicity*) molekul. Multplisitas ditulis sebagai indeks pada notasi Λ, misalnya: $^3\Pi$. Momentum sudut total elektron sepanjang sumbu antar inti dinyatakan dengan Ω yang diperoleh dari penjumlahan Λ dan Σ dalam bentuk:

$$\Omega = \Lambda+\Sigma, \Lambda+\Sigma-1, ...|\Lambda-\Sigma| \qquad (2.3)$$

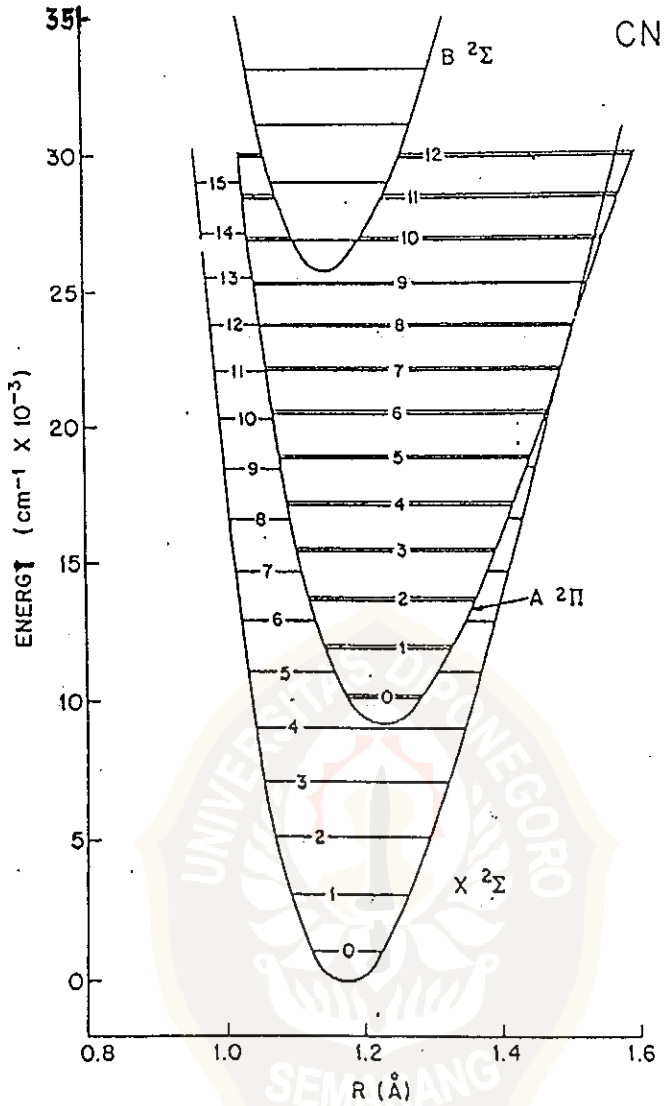


Gambar 2.3. : Skema nomenklatur untuk notasi aras tenaga pada molekul

Sebagai pelengkap notasi aras tenaga pada molekul diatomik adalah lambang X yang menyatakan aras dasar (*ground state*) dan tanda A,B,C dst. untuk menyatakan aras tereksitasi yang ditulis di depan notasi sebelumnya. Secara lengkap, skema notasi aras tenaga elektronik pada molekul dijelaskan pada Gb. 2.3. Penulisan tanda A, B, C,... ditulis dalam huruf kecil untuk menandakan aras yang berbeda dengan multiplisitas yang sama (Svanberg,1992; Barrow,1964; Herzberg,1950).

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Contoh diagram tingkat tenaga elektronik untuk molekul CN disajikan pada Gb. 2.4.



Gambar 2.4.: Diagram tingkat tenaga elektronik untuk molekul CN (Katayama, *et.al.*, 1979)

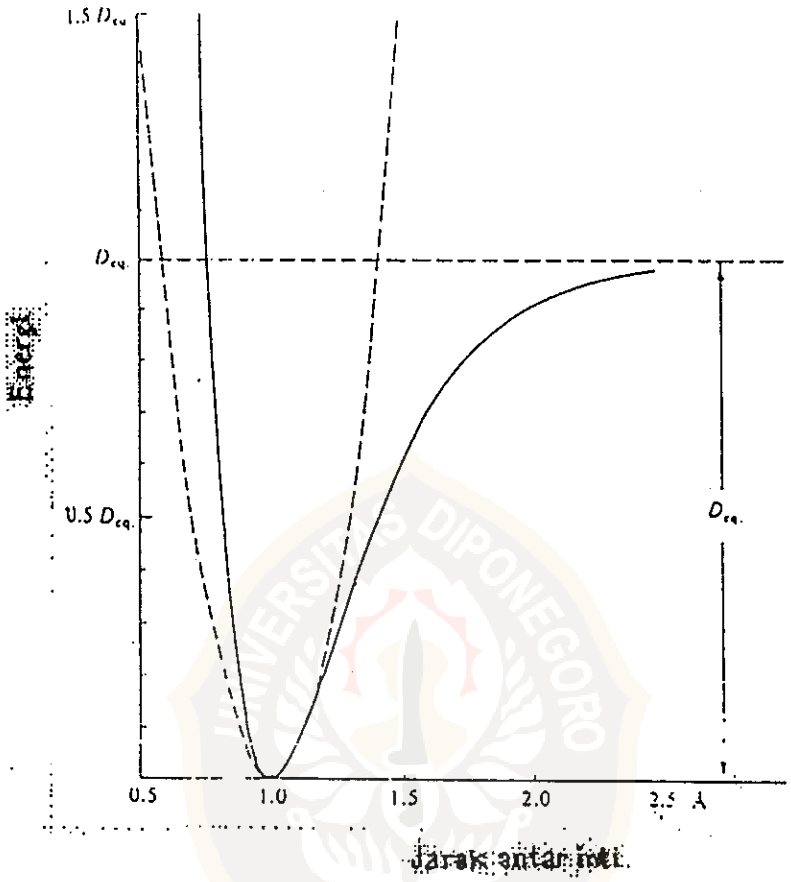
II.1.2. Tingkat Tenaga Vibrasional (Banwell dan McCash, 1994)

Ikatan antar atom pada molekul diatomik bersifat elastis yang mengakibatkan atom-atom penyusun molekulnya tidak berada dalam posisi yang tetap melainkan bervibrasi di sekitar titik keseimbangan. Tenaga potensial molekul diatomik yang bervibrasi bergantung pada jarak antar inti atom *r*. Pada kondisi yang sesungguhnya kurva tenaga potensial ini akan mengikuti fungsi potensial Morse yang dinyatakan dalam bentuk:

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

$$V(r) = D\left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2 \tag{2.4}$$

dengan kurva tenaga potensialnya disajikan pada Gb. 2.5.



Gambar 2.5. : Skema kurva tenaga potensial molekul diatomik berdasarkan fungsi potensial Morse (Banwell & McCash,1994)

Pada Gb. 2.5. dapat dilihat bahwa untuk daerah di sekitar dasar kurva berbentuk parabola sehingga vibrasi molekul diatomik dapat dibahas dengan pendekatan osilator harmonik. Frekuensi vibrasional secara klasik diberikan oleh:

$$\nu_{osc.} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.5}$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

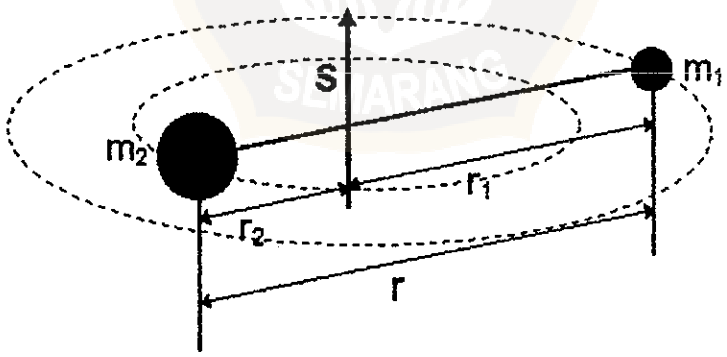
yang sering disebut dengan ν saja. μ adalah massa tereduksi dan k adalah konstanta pegas dalam Hukum Hooke.

Dengan pendekatan osilator harmonik, tingkat tenaga vibrasional secara mekanika kuantum dinyatakan dalam bentuk:

$$E_v = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)h\nu \quad , v = 0, 1, 2, \ldots.. \tag{2.6}$$

yang menunjukkan adanya tingkat-tingkat tenaga vibrasional yang berjarak sama satu dengan yang lain (*equidistant*) dan tenaga titik nol (*zero point energy*) yang nilainya $h\nu/2$. Untuk tingkat tenaga vibrasional yang lebih tinggi, pendekatan osilator harmonik sudah tidak dapat digunakan lagi sehingga harus digunakan pendekatan lain yaitu pendekatan osilator anharmonik yang akan menghasilkan fungsi potensial Morse dalam pers.(2.4).

II.1.3. Tingkat Tenaga Rotasional (Svanberg, 1992)



Gambar 2.6. : Skema susunan atom pada molekul diatomik (Svanberg,,1992)

Ditinjau molekul diatomik yang berputar pada porosnya, dengan massa masing-masing atom penyusunnya m_1 dan m_2 yang berjarak r_1 dan r_2 dari pusat gravitasinya.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Momen inersia terhadap sumbu rotasi adalah:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \tag{2.7}$$

dengan:

$$r = r_1 + r_2,$$

$$m_1 r_1 = m_2 r_2, \tag{2.8}$$

Pers.(2.7) dapat dituliskan kembali dalam bentuk:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(r_1 + r_2)^2 = \mu r^2 \tag{2.9}$$

dengan :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.10}$$

adalah massa tereduksi.

Pers.(2.9) menunjukkan bahwa rotasi molekul diatomik setara dengan rotasi partikel tunggal bermassa μ pada jarak r dari sumbu rotasi. Tenaga molekul yang berotasi diberikan oleh:

$$E_J = \tfrac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} \tag{2.11}$$

dengan besar momentum sudut L molekul dinyatakan dalam bentuk (Beiser,1987):

$$|\mathbf{L}| = L = I\omega \tag{2.12}$$

dengan ω menyatakan kecepatan sudut.

Secara kuantum, momentum sudut ini akan terkuantisasi sehingga L dapat juga diberikan oleh:

$$L = \sqrt{J(J+1)}\hbar \qquad , J = 0, 1, 2, 3, \ldots.. \tag{2.13}$$

dengan J adalah bilangan kuantum rotasional.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Dengan demikian maka tenaga molekul yang berotasi akan menjadi:

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar}{2I} \tag{2.14}$$

Nilai *term* (*term values*) yaitu nilai tenaga rotasional yang dinyatakan dalam satuan cm^{-1} diberikan oleh:

$$F_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) = BJ(J+1) \tag{2.15}$$

dengan : $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$.

Pers.(2.14) hanya berlaku untuk ikatan antar atom yang tegar (*rigid*) sedangkan untuk ikatan yang elastis nilai I akan bertambah sehingga nilai E_J akan berkurang. Tenaga rotasional untuk rotator elastis dinyatakan dalam bentuk (Herzberg,1950):

$$F_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \tag{2.16}$$

dengan D adalah konstanta yang bernilai positif dan $D/B << 1$. Pemisahan tenaga untuk tingkat tenaga rotasional sebesar $\sim 10^{-3}$ eV.

II.2. Pembagian Daerah Spektrum

Transisi antar tingkat tenaga suatu molekul bergantung pada proses -proses fisis yang terjadi pada molekul tersebut. Setiap proses yang berbeda akan melibatkan tingkat tenaga yang berbeda-beda pula sehingga frekuensi radiasi yang dipancarkan/diserap juga berbeda-beda. Jika E_1 adalah tingkat tenaga yang lebih rendah dibanding E_2 maka transisi dapat terjadi antara tingkat E_1 dan E_2 yang berhubungan dengan jumlah tenaga sebesar $\Delta E = E_2 - E_1$ yang dapat diserap atau dipancarkan.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Berdasarkan proses yang terjadi pada molekul yang menyebabkan terjadinya transisi, daerah frekuensi radiasi gelombang elektromagnetik yang terabsorpsi atau teremisi dapat ditampilkan pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. : Pembagian Daerah Spektrum pada Metode Spektroskopi (Banwell dan McCash, 1994)

No	Nama	Jangkauan Frekuensi (Hz)	Penyebab
1	Frekuensi Radio	3×10^{6}-3×10^{10}	Pembalikan arah spin inti atom atau elektron
2	Gelombang Mikro	3×10^{10}-3×10^{12}	Perubahan orientasi molekul karena gerakan rotasinya
3	Infra Merah	3×10^{12}-3×10^{14}	Perubahan konfigurasi atom-atom penyusun molekul dalam bentuk vibrasi
4.	Cahaya tampak dan Ultra Violet	3×10^{14}-3×10^{16}	Perubahan distribusi elektron valensi molekul
5.	Sinar-X	3×10^{16}-3×10^{18}	Perubahan susunan elektron dalam (*inner electrons*)atom-atom penyusun molekul
6	Sinar-γ	3×10^{18}-3×10^{20}	Perubahan yang terjadi pada partikel-partikel penyusun inti atom

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

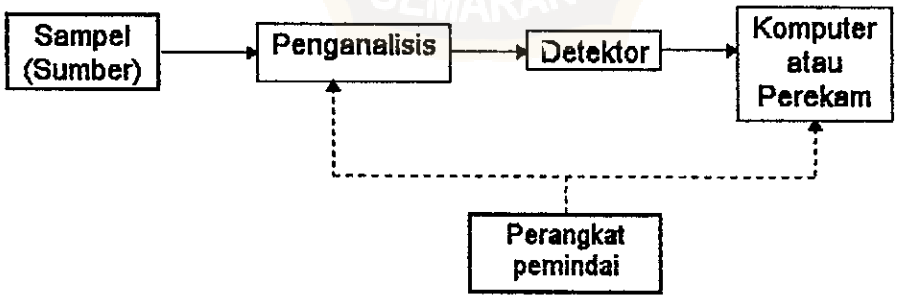
II.3. Prinsip Dasar Metode Spektroskopi (Banwell dan McCash, 1994)

Berikut ini akan dibahas dua prinsip dasar perlakuan eksperimen yang digunakan dalam spektroskopi.

II.3.1. Spektroskopi Emisi

Prinsip dasar spektroskopi emisi adalah analisis radiasi yang dipancarkan (diemisikan) oleh transisi dari tingkat-tingkat tenaga yang tereksitasi ke tingkat tenaga dasar (*ground state*) molekul, baik tingkat tenaga elektronik, rotasional maupun vibrasional. Ciri khas spektrum emisi dalam bentuk rekaman fotografi adalah berupa dasar yang gelap dengan garis-garis terang dengan panjang gelombang tertentu atau pada spektroskopi terekam dalam bentuk puncak-puncak spektrum dengan intensitas tertentu yang menunjukkan karakteristik atom dan molekul yang memancarkannya. Pada spektroskopi emisi, penelitian dilakukan terhadap sampel atau unsur/molekul yang memancarkan radiasi.

Pada Gb. 2.7. ditunjukkan skema diagram perangkat yang digunakan dalam spektroskopi emisi :

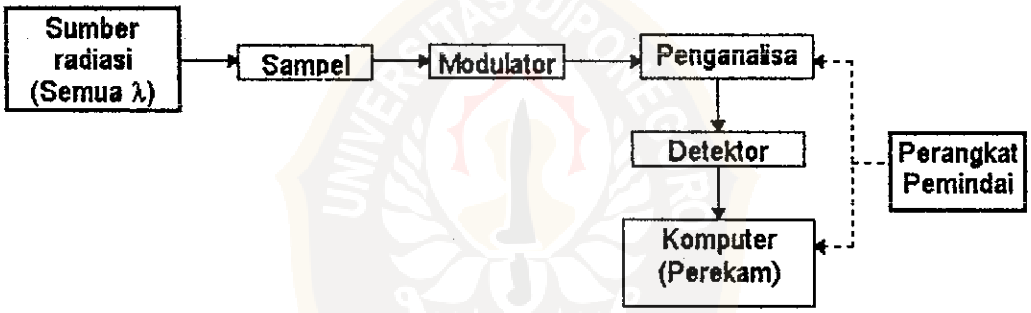


Gambar 2.7. : Skema susunan instrumen pada spektroskopi emisi (Banwell & McCash,1994)

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

II.3.2. Spektroskopi Absorpsi

Prinsip dasar spektroskopi absorpsi berbeda dengan spektroskopi emisi. Pada spektroskopi absorpsi, sampel yang diteliti bukan sumber yang memancarkan radiasi, melainkan sampel yang menyerap radiasi. Ciri khas spektrum absorpsi adalah latar belakang yang terang ditumpangi oleh garis-garis gelap atau pada spektroskopi modern terekam langsung dalam bentuk lembah-lembah spektrum yang bersesuaian dengan panjang gelombang dan intensitas radiasi yang terserap. Skema susunan instrumen spektroskopi absorpsi untuk daerah frekuensi infra merah, cahaya tampak dan ultra violet diperlihatkan pada Gb. 2.8. :



Gambar 2.8. : Skema susunan instrumen pada spektroskopi absorpsi (Banwell & McCash,1994)

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)