

BAB II

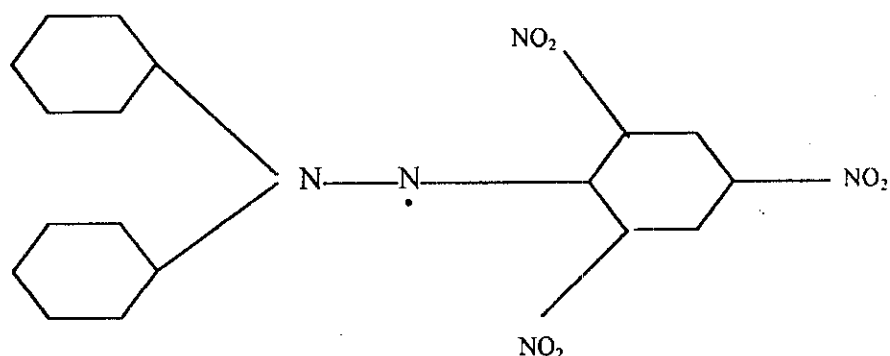
DASAR TEORI

2.1. BAHAN PARAMAGNETIK

Jika suatu materi terdiri dari beberapa atom, yang masing-masing mempunyai momen dwikutub (*dipole*) magnet $\bar{\mu}$ ditempatkan dalam medan magnet, maka dwikutub-dwikutub elementer tersebut cenderung berbaris dalam arah medan magnet, material tersebut bersifat paramagnetik.

Sifat paramagnetik ditemukan pada senyawa atau molekul yang mengandung sejumlah elektron yang tidak berpasangan sehingga momen magnet total tidak sama dengan nol karena memiliki momentum sudut intrinsik $s = \frac{1}{2}$ (Melissinos, 1966).

Medan magnet luar menyebabkan terpecahnya suatu keadaan tenaga dasar pada molekul atau atom menjadi sublevel-sublevel. Bahan *diphenyl-picrylhydrazil* (DPPH) dengan perumusan kimia $(C_6H_5)_2N-NC_6H_2(NO_2)_3$ mempunyai nilai faktor g yang mendekati nilai faktor g dari elektron tak berpasangan. Frekuensi resonansi yang terjadi pada bahan DPPH berada pada jangkauan gelombang mikro (*microwave*) hingga frekuensi radio (*radiofrequency*) (Banwell, 1994). Sifat paramagnetik ditunjukkan oleh adanya aksi medan magnet pada elektron yang tak berpasangan dari suatu atom atau ion. “Elektron tak berpasangan” dari bahan DPPH berasal dari ikatan pada salah satu nitrogen, seperti terlihat pada gambar (2.1) (Melissinos, 1966).



Gambar 2.1. Struktur kimia dari DPPH (Melissinos, 1966).

Elektron tak berpasangan dari unsur nitrogen tersebut akan terpengaruh medan magnet luar. Nitrogen mempunyai elektron valensi pada subkulit s dan p sebanyak 5 buah yang mengalami hibridisasi. Hasil hibridisasi tersebut mempunyai tingkat energi yang sama, yaitu 2 buah pada subkulit s dan 3 buah elektron tak berpasangan di subkulit 2p. Salah satu unsur nitrogen ini berikatan dengan unsur nitrogen pada molekul $(C_6H_5)_2$ dan juga berikatan dengan molekul $C_6H_2(NO_2)_3$ menyebabkan nitrogen tersebut menjadi ion yang kekurangan dua elektron. Ion nitrogen ini mempunyai sebuah elektron yang tak berpasangan di subkulit 2p, sehingga mempunyai momentum sudut spin $s = 1/2$ pada keadaan dasar 4S (Atherton, 1993).

Oleh karena pada keadaan dasar unsur nitrogen mempunyai $L=0$, maka tidak dipengaruhi oleh medan listrik dari kisi muatan sekitar. Dengan demikian DPPH berlaku seperti elektron tak berpasangan yang bersifat isotrop. Elektron yang tak berpasangan pada unsur nitrogen ini tidak bereaksi dengan unsur oksigen, maka DPPH dipandang memiliki elektron tak berpasangan dengan sifat

yang cukup stabil sehingga dapat dijadikan bahan standar untuk spektroskopi ESR (Bansal, 1992).

2.2. MOMEN DWIKUTUB MAGNET ELEKTRON

Atom terdiri dari inti dan elektron, dengan elektron merupakan sistem partikel bermuatan yang bergerak mengelilingi inti untuk menjelaskan secara komprehensif harus melibatkan hukum-hukum mekanika, elektrostatis, dan elektrodinamika yang berkaitan dengan medan magnet, momen dwikutub magnet dan lain-lain (Hidayat, 1995).

Sebuah elektron yang bergerak dalam lintasan Bohr akan menimbulkan arus karena elektron bergerak di dalam orbit yang menyerupai sebuah loop. Aliran arus ini sebesar $i = \frac{q}{T}$, dengan T adalah waktu yang diperlukan elektron untuk melakukan satu putaran dan q adalah muatan elektron, karena harga $1/T$ adalah $v/2\pi r$ dengan v adalah kecepatan elektron dan r adalah jari-jari lintasan maka persamaan arus tersebut menjadi (Krane, 1982):

$$i = - \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.1)$$

Arus yang bergerak dalam lintasan tertutup dengan luasan loop $\bar{A} = \pi r^2 \hat{n}$, akan menimbulkan momen dwikutub magnet sebesar $\bar{\mu}_L = i\bar{A}$, dengan memasukkan harga i dan \bar{A} maka akan diperoleh momen dwikutub:

$$\bar{\mu}_L = - \frac{evr}{2} \hat{n} \quad (2.2)$$

dengan \hat{n} sebagai vektor satuan yang tegak lurus terhadap bidang perputaran arus.

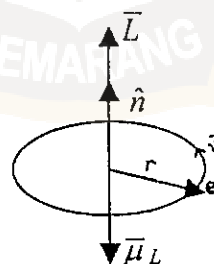
Elektron tak berpasangan yang bermassa m_e berotasi pada orbitnya dengan momentum sudut orbital sebesar:

$$\vec{L} = m_e \vec{r} \times \vec{v} = m_e r v \hat{n} \quad (2.3)$$

maka persamaan (2.2) dapat dituliskan kembali menjadi :

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.4)$$

tanda (-) pada persamaan (2.4) menunjukkan arah gerak elektron yang berlawanan dengan arah arus, sehingga menyebabkan arah momentum sudut orbital \vec{L} berlawanan dengan arah momen dwikutub magnet orbital $\vec{\mu}_L$ seperti terlihat pada gambar (2.2). Sebelum ada medan magnet luar, semua momen magnet ini mengarah secara acak.



Gambar 2.2. Elektron yang bergerak pada orbital dengan kecepatan \vec{v} (Krane, 1982).

Besarnya momentum sudut terkuantisasi sebesar $\vec{L} = \vec{\ell} \hbar$, dengan $\vec{\ell}$ sebagai bilangan kuantum orbital yang memiliki arah dan variasi nilai 0,1,2,....

Proyeksi momentum sudut L ke arah sumbu z adalah:

$$L_z = \ell_z \hbar = m_\ell \hbar \quad (2.5)$$

dengan m_ℓ memiliki harga berkisar dari $+\ell$ melalui 0 hingga $-\ell$, sedangkan nilai vektor momentum sudut orbital \bar{L} mempunyai harga $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$. Dengan memasukkan nilai \bar{L} pada persamaan (2.4) maka diperoleh besaran momen dwikutub magnet orbital sepanjang sumbu z sebesar:

$$\bar{\mu}_L = -\frac{g_L e \hbar}{2m_e} \bar{\ell} = -g_L \mu_B \bar{\ell} \quad (2.6)$$

dengan μ_B adalah magneton Bohr yang bernilai $\frac{e\hbar}{2m_e}$ dan g_L adalah faktor Lande untuk orbital yang bernilai 1.

Menurut hasil eksperimen Stern - Gerlach yang dikuatkan oleh hasil penurunan teori kuantum relativistik yang dilakukan PAM Dirac menunjukkan bahwa elektron juga memiliki momentum sudut intrinsik disebut juga sebagai spin yang disebabkan oleh gerakan elektron yang berputar pada sumbunya dan terkuantisasi. Besar momentum sudut spin \bar{S} pada sumbu z adalah $\bar{S} = \bar{s}\hbar$, dengan penyelesaian ke sumbu z-nya adalah (Beisser, 1981) :

$$S_z = m_s \hbar \quad (2.7)$$

dengan s adalah bilangan kuantum spin dengan harga s yang diperbolehkan adalah $\frac{1}{2}$, m_s adalah bilangan kuantum magnetik spin bernilai $\frac{1}{2}$ dan $-\frac{1}{2}$. Besarnya

momentum sudut intrinsik \bar{S} adalah $\sqrt{s(s+1)}\hbar$. Analog persamaan (2.6) maka didapat momen dwikutub magnet intrinsik $\bar{\mu}_s$ sebesar :

$$\bar{\mu}_s = -g_s \mu_B \bar{S} = -\frac{g_s e \hbar \sqrt{s(s+1)}}{2m_e} \quad (2.8)$$

dengan g_s sebagai faktor lande yang merupakan faktor *splitting* untuk elektron, μ_B adalah magneton Bohr yang bernilai $\frac{e\hbar}{2m_e}$ dan \bar{S} adalah bilangan kuantum spin elektron dengan nilai $\sqrt{s(s+1)}$ (Chang, 1994).

2.3. PENGARUH MEDAN MAGNET LUAR

Dalam suatu atom masing-masing elektron memiliki harga momentum sudut dan dwikutub magnet. Momen dwikutub magnet elektron tersebut akan saling berpasangan, terlihat dari harga m_ℓ dan m_s bertanda positif berpasangan dengan negatifnya. Adanya saling berpasangan ini menyebabkan elektron saling berikatan sehingga menjadi stabil.

Apabila suatu atom ada satu atau lebih elektron tidak mempunyai pasangan momen dwikutub magnet, maka elektron akan mencari pasangannya yang diambil dari atom yang sejenis atau pun yang lain sehingga menjadi atom yang stabil.

Pada ikatan hasil pasangan momen dwikutub magnet ini ada yang kuat tetapi ada juga yang lemah, untuk ikatan yang lemah berarti mudah dilepaskan ikatannya dengan cara diganggu dari luar yang antara lain dengan medan magnet.

Akibatnya ikatan akan lepas dan masing-masing momen dwikutub magnet akan berinteraksi sendiri-sendiri dengan medan magnet tersebut (Hidayat, 1995).

Bahan paramagnetik terdiri dari suatu atom atau suatu molekul yang memiliki elektron tak berpasangan. Elektron tak berpasangan akan memberikan dwikutub magnet intrinsik (*spin*) oleh gerak intrinsiknya.

Medan magnet luar B_0 yang dikenakan pada sistem tersebut akan berinteraksi dengan dwikutub magnet spin elektron. Oleh karena momen dwikutub magnet pada umumnya, mula-mula tidak sejajar dengan arah medan magnet luar maka elektron memiliki *torsi* sehingga menyebabkan elektron akan berpresesi mengitari medan magnet. Makin kuat medan magnet yang digunakan makin cepat frekuensi presesi momen magnetnya (Creswell, 1982).

Didalam teori kuantum, jika interaksi magnetik antara partikel-partikel dilibatkan maka tetapan geraknya adalah jumlah momentum sudut orbital dan momentum sudut spin, dan disebut sebagai momentum sudut total. Dengan perumusan :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.9)$$

Ditinjau suatu elektron yang memiliki momen dwikutub $\vec{\mu}_j$ diletakkan dalam medan magnet luar yang homogen \vec{B}_0 maka medan magnet \vec{B}_0 mengerjakan momen gaya (*Torsi*) $\vec{\tau}$ sebesar :

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_j \times \vec{B}_0 \quad (2.10)$$

Torsi ini akan memutar momentum sudut putar \vec{J} menurut persamaan :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\tau} = \gamma_j |\vec{J} \times \vec{B}_o \quad (2.11)$$

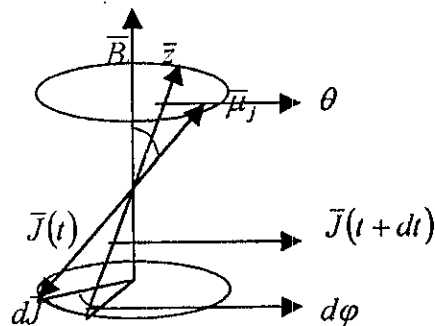
dan perubahan $d\vec{J}$ dalam selang waktu dt memenuhi persamaan :

$$\vec{J} \cdot d\vec{J} = \gamma_j \vec{J} \cdot (\vec{J} \times \vec{B}_o) dt \quad (2.12)$$

akibat terpenuhinya persamaan (2.11) dan (2.12) yang masing-masing menyebabkan vektor perubahan $d\vec{J}$ tegak lurus vektor \vec{J} dan besarnya momentum sudut putar \vec{J} tidak berubah terhadap waktu, maka vektor \vec{J} melakukan gerak presesi memutar \vec{B}_o dengan ujung vektor \vec{J} tersebut berputar mengelilingi suatu lingkaran yang berjari-jari $J \sin \theta$, dengan θ adalah sudut antara \vec{J} dengan \vec{B}_o yang nilainya tetap, menurut (Krisna, 1983) :

$$\frac{d \cos \theta}{d\theta} = \frac{1}{|\vec{J}| |\vec{B}_o|} \cdot \frac{d\vec{J} \cdot \vec{B}_o}{dt} \quad (2.13)$$

untuk elektron dengan $\vec{\mu}_j = -\gamma_j \vec{J}$, maka arah vektor $\vec{\mu}_j$ berlawanan arah dengan vektor \vec{J} , sehingga presesi ujung vektor \vec{J} adalah seperti tampak pada gambar (2.3).



Gambar 2.3. Gerakan presesi vektor \vec{J} bersama-sama $\vec{\mu}_j$ memutar medan magnet \vec{B}_o

Jika selama waktu dt ; \vec{J} bergerak sejauh $d\varphi$, maka:

$$d\varphi = \frac{1}{\vec{J} \sin \theta} d\vec{J} = \gamma_j B_o dt \quad (2.14)$$

sehingga preresi \vec{J} dan $\vec{\mu}_j$ memutar medan magnet \vec{B}_o mempunyai kecepatan sudut (Krane, 1982) :

$$\omega_L = \frac{d\varphi}{dt} = \gamma_j B_o \quad (2.15)$$

yang disebut frekuensi "Larmor" dengan satuan rad.s^{-1} , γ_j adalah faktor giromagnetik.

Untuk keadaan elektron yang mempunyai $\vec{L}=0$, maka nilai \vec{J} hanya merupakan nilai dari faktor \vec{S} yang berharga $\frac{1}{2}$, dan juga karena bahasan sudah tentang struktur superhalus (*hyperfinestructure*) maka momentum sudut orbital \vec{L} tidak diperhitungkan lagi, selanjutnya interaksi dianggap pada keadaan spin elektron.

Karena harga $\omega = 2\pi\nu$ dengan ν adalah frekuensi preresi yang bersatuan Hz dan γ merupakan perbandingan antara momen magnetik dengan momentum sudutnya, maka persamaan (2.15) menjadi :

$$\nu_L = \frac{\vec{\mu}_s}{2\pi\vec{S}} B_o \quad (2.16)$$

dengan ν sebagai frekuensi Larmor dan bersatuan Hz, $\bar{\mu}_s$ adalah momen dwikutub magnet intrinsik yang mempunyai nilai $g\mu_B\bar{s}$, \bar{S} adalah vektor momentum sudut intrinsik yang bernilai $\bar{s}\hbar$. Maka dengan memasukkan nilai $\bar{\mu}_s$ dan \bar{S} didapat :

$$\nu_L = \frac{g\mu_B}{h} B_o \quad (2.17)$$

dengan g adalah faktor lande (*splitting factor*), h adalah konstanta Planck yang nilainya $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js dan μ_B adalah magneton Bohr yang nilainya $9,273 \cdot 10^{-24}$ JT⁻¹ (Banwell, 1994).

Pada Resonansi Spin Elektron, selain diberikan medan magnet tetap, juga diberikan radiasi gelombang elektromagnetik (gelombang mikro atau gelombang radio). Bila medan radiasi yang terserap bahan memiliki frekuensi ν_f sesuai dengan frekuensi larmor ν_L diatas maka terjadi serapan energi, sehingga timbul keadaan resonansi (Shindu, 1985).

Serapan energi terjadi karena transisi energi elektron antara dua sublevel energi Zeeman. Transisi dapat berlangsung, apabila energi foton dari gelombang elektromagnetik sesuai dengan beda tingkat energi elektron sehingga diperoleh persamaan sebagai berikut (Taufik, 1998) :

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B \quad (2.18)$$

dengan h adalah konstanta Planck, ν adalah frekuensi radiasi gelombang elektromagnetik, g adalah faktor Lande yang merupakan faktor *splitting*

spektroskopi, μ_B adalah magneton Bohr dan B adalah medan magnet yang sesuai dengan resonansi.

2.4. FAKTOR g

Variasi spektrometer ESR menggunakan frekuensi yang berbeda dan untuk sampel berbeda membutuhkan frekuensi yang berbeda juga untuk percobaannya. Untuk alasan inilah maka posisi dari garis ESR (*the line position*) tidak dapat dicirikan oleh frekuensi. Sehingga posisi garis dinotasikan dalam bentuk nilai faktor g (Ranby, 1977).

Faktor g atau disebut juga faktor lande merupakan faktor penghubung antara frekuensi radiasi dengan medan magnet yang digunakan pada resonansi dan diperlukan untuk menghitung pemisahan relatif tingkat energi yang berbeda dalam medan magnet lemah. Faktor lande merupakan salah satu dari karakteristik bahan.

Nilai faktor g untuk elektron tak berpasangan pada atom, molekul-molekul, dan kristal-kristal tergantung pada struktur elektroniknya. Kumpulan nilai faktor g mulai dipublikasikan pada bulan maret tahun 1964 yang dikoleksi oleh Fischer (Ranby, 1977).

Nilai faktor g untuk bahan DPPH adalah 2,0036 yang mendekati nilai faktor g pada elektron bebas yaitu 2,0023. Nilai ini didapat dengan menggunakan frekuensi radiasi gelombang mikro (*microwave*) maupun dengan frekuensi radio (*radiofrequency*) (Walker, 1966).

Nilai faktor g untuk beberapa atom dengan $s \neq 0$ untuk keadaan dasar terlihat pada tabel (2.1) (Atherton, 1993).

Tabel 2.1. Nilai faktor g beberapa atom pada keadaan dasar (Atherton, 1993)

Atom	Ground level	g
H	2S	2
N	4S	2
O	3P_2	$\frac{3}{2}$
F	$^3P_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{3}$

2.5. PENGARUH MEDAN LISTRIK STATIS LUAR

Gejala kelistrikan merupakan gejala alam fisis yang bisa dideteksi, yang ditimbulkan oleh benda-benda bermuatan atau interaksi antara benda-benda bermuatan (Wangness, 1986).

Medan listrik akibat adanya sebuah muatan di dalam ruang dapat digambarkan bahwa ruang yang ditempati muatan mengalami “keadaan tegangan”. Adanya medan listrik di dalam ruang dapat diamati jika ditempatkan sebuah muatan lain sedemikian rupa sehingga muatan ini mengalami gaya elektrostatik.

2.5.1. Momen dwikutub listrik

Suatu *dipol* listrik (dwikutub listrik) terdiri atas sepasang muatan yang sama besar tetapi berbeda tanda, dan dibedakan pada jarak yang relatif dekat satu sama lainnya (Gerthsen, 1996).

2.5.2. Medan listrik pembawa energi elektrostatik

Energi yang terdapat pada sebuah kondensator bermuatan dengan potensial di antara plat U , adalah (Gerthsen, 1996) :

$$W_{el} = \frac{\epsilon_0}{2} E^2 V \quad (2.19)$$

dengan $E = U/d$ adalah kuat medan listrik yang terdapat didalam ruang antara plat kondensator, ϵ_0 adalah permitivitas ruang hampa dan $V = Ad$ adalah volume kondensator dengan A adalah luas permukaan plat dan d adalah jarak antar plat. Hubungan di atas dapat diterjemahkan sebagai berikut, energi tersimpan “dalam” medan listrik, yaitu dengan kerapatan energi sebesar :

$$w_{el} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \quad (2.20)$$

Hal ini sesuai dengan pernyataan yang dirumuskan oleh Faraday-Maxwell, yang menggambarkan sifat-sifat alamiah medan listrik. Dikatakannya bahwa medan listrik adalah pembawa energi elektrostatik.

2.5.3. Pergeseran polarisasi

Muatan-muatan listrik yang membangun atom-atom bahan (inti atom dan elektron), terikat kuat satu sama lain. Suatu medan listrik hanya dapat mempengaruhi titik berat muatan-muatan tersebut tidak lagi berada pada titik yang sama sehingga di dalam atom akan menjadi dwikutub listrik. Momen

dwikutub yang terjadi sebanding dengan medan luar yang bekerja padanya dan dapat dirumuskan:

$$\bar{P} = \alpha \bar{E} \quad (2.21)$$

dengan α sebagai *polarisabilitas* sebuah atom dan \bar{E} adalah medan listrik.

2.5.4. Orientasi polarisasi

Kebanyakan atom bahan telah mempunyai momen dwikutub tanpa pengaruh medan listrik. Karena pengaruh temperatur menyebabkan dwikutub-dwikutub atom mengalami orientasi gerak secara acak pada keadaan tanpa medan sehingga polarisasi keseluruhan berharga nol. Pemberian medan listrik pada bahan seperti itu akan menyebabkan dwikutub mengalami orientasi sebanding dengan semakin besarnya kuat medan yang diberikan (Gerthsen, 1996).

