

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Spektra infra merah kadang-kadang cukup rumit, karena sering terjadi antaraksi atau saling mempengaruhi antara pusat-pusat gerak vibrasi. Langkah permulaan dalam penelitian mengenai pengaruh ion-ion logam transisi terhadap frekuensi vibrasi spektra infra merah ini, adalah mendapatkan gambaran yang jelas dari serapan khas gugus ikatan, dengan cara terlebih dahulu memahami teori tentang proses terjadinya serapan, jenis vibrasi dan jumlah puncak utama yang memenuhi peraturan pembatasan, kaitannya antara bentuk molekul dengan daerah serapan, keterbatasan alat.

2.1. ANTARAKSI SINAR INFRA MERAH DENGAN MOLEKUL

Dalam suatu molekul, atom-atom dapat dibayangkan sebagai sejumlah kelereng atau bola dengan masa-masa tertentu yang saling terikat melalui elektron-elektron valensinya, dan bersifat seperti pegas-pegas kecil yang pendek. Salah satu atom mempunyai keelektronigatifan yang lebih tinggi daripada atom lainnya, sehingga molekul suatu dwi kutub (dipole), dimana pusat muatan merupakan positif dan pusat muatan negatifnya tidak berimpit, melainkan terpisah⁽¹⁾.

Jika suatu sinar yang dilewatkan pada suatu senyawa mempunyai frekuensi sinar datang yang tepat sama dengan salah satu frekuensi vibrasi alamiah molekulnya (natural vibrational frequency), maka energi sinar datang itu diserap oleh molekul. Penyerapan ini akan menyebabkan terjadinya transisi antara tingkat-tingkat energi gerakan vibrasi (perubahan pada amplitudo vibrasi molekul) pada frekuensi-frekuensi di dalam daerah infra merah. ($\Delta E = h \cdot \nu$). Integral momen transisi vibrasi ($\mu_{n,m}$) adalah⁽²⁾ :

$$\mu_{n,m} = \int \psi_n^* \mu \psi_m^* \delta T$$

ψ_n dan ψ_m adalah fungsi gelombang tingkat vibrasi atas dan tingkat vibrasi dasar. Selama gerakan vibrasi μ akan mengalami perubahan secara tetap menghasilkan serapan infra merah. Tetapi jika dalam molekul tidak terjadi perubahan netto momen dwi-kutub maka molekul tidak dapat mengadakan antaraksi dengan sinar datang dan tidak dapat menyerap sinar infra merah.

2.2. PRINSIP KERJA ALAT SPEKTROFOTOMETER INFRA MERAH⁽³⁾

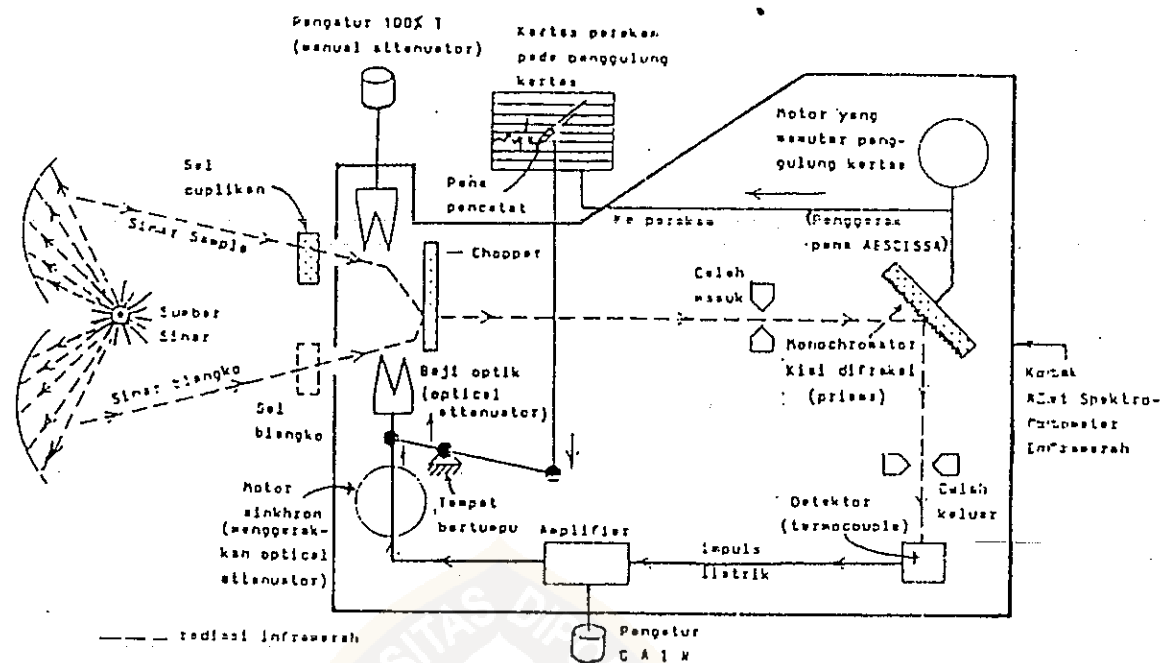
Alat spektrofotometer infra merah yang dipakai menggunakan sistem berkas rangkap (double beam), dimana sinar radiasi dari sumber langsung dipantulkan oleh cermin melewati sel cuplikan (sinar sample) dan melewati

sel blangko (sinar blangko menuju ke Chopper alat pemutus sinar). Dalam perputarannya dengan frekuensi tertentu, chopper secara efektif meneruskan pulsa berkas tunggal (single beam) dari sample dan sinar blangko berganti-ganti (alternating beams).

Selanjutnya sinar diarahkan (terfokus) ke monokromator untuk diseleksi. Sinar sampai ke monokromator melalui celah masuk (entrance slit), kemudian didispersikan (diuraikan) oleh kisi difraksi (atau prisma) yang digerakan berputar oleh suatu motor sedemikian rupa sehingga energi radiasi sinar yang langsung melalui celah keluar (exit slit), besarnya sudah tersusun secara spesifik (grating setting).

Sinar kemudian akan mengenai detektor termocouple. Sinar radiasi yang sebagian telah diserap oleh cuplikan (pellet KBr) diterima oleh detektor sebagai suatu perturbasi offnul. Perturbasi tersebut ditransmisikan oleh detektor sebagai impuls ke servomotor setelah diperkuat oleh amplifier. Servomotor akan mendorong suatu baji (wedge) yang disebut optical attenuator ke dalam sinar blangko yang intensitasnya akan dikurangi (dilemahkan) sehingga selisih intensitas antara sinar sample dan sinar blangko akan menjadi nol (mencapai kesetimbangan)⁽³⁾.

Fungsi detektor selain mendeteksi serapan infra merah dari cuplikan, juga membuat kompensasi secara listrik antara sinar cuplikan dan sinar blangko dan mempertahankan agar supaya sinar-sinar tersebut bergabung pada optical null state (nol optik). Lihat gambar 1.



Gambar 1. Diagram skematik interaksi sinar infra merah dengan molekul dalam alat spektrofotometer sistem berkas ganda⁽³⁾.

Perekam (recorder) selain memonitor perubahan pada posisi (blazing angle) pada kisi difraksi (atau prisma) mencatat besarnya dorongan pengu-rangan oleh servo, sebagai ukuran derajat serapan atau intensitas (diukur pada ordinat), sehingga bila suatu senyawa di analisa spektra serapan infra merahnya, maka kisi difraksi akan berputar sinkron dengan kertas perekam, dan diperoleh kurva intensitas (% transmisi) versus bilangan gelombang⁽²⁾.

Oleh karena setiap jenis ikatan kimia dalam molekul mempunyai nilai-nilai tetapan gaya (konstanta ikatan), massa tereduksi dan struktur yang

berlainan, maka penyerapan sinar infra merah oleh suatu molekul senyawa kompleks koordinasi terjadi pada berbagai nilai bilangan dengan intensitas yang berlainan⁽¹⁾.

2.3. BESARAN ENERGI VIBRASI SUATU MOLEKUL

Aluran spektra infra merah mempunyai dua besaran, yaitu ordinat dan absis. Ordinat merupakan ukuran derajat serapan atau intensitas, yang dalam hal ini sulit diperoleh pengukuran intensitas absolut yang tepat dengan alat spektrofotometer yang digunakan⁽⁴⁾.

Intensitas biasanya dialurkan sebagai %-T sebagai ordinat. Sedangkan absis menyatakan besarnya energi transisi ke tingkat energi vibrasi selanjutnya yang diperlukan supaya sinar infra merah dengan frekuensi tertentu dapat diserap⁽⁵⁾.

Besarnya energi transisi sama dengan selisih energi antara kedua tingkat energi vibrasi yang bersangkutan⁽⁴⁾:

$$E_{\text{sinar i,m}} = \Delta E = (E_1 - E_2) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

h = konstanta Planck

k = konstanta gaya ikatan kimia yang bervibrasi

$$\mu = \text{massa tereduksi} = \frac{m_A \cdot m_B}{(m_A + m_B)}$$

m_A & m_B adalah massa atom dari atom A dan atom B (gram)

karena $E(\text{sinar infra merah}) = h \cdot \nu$, maka⁽⁴⁾ :

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \rightarrow \quad E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_A + m_B)}{m_A \cdot m_B}}$$

ν = frekuensi vibrasi molekul

Jika radiasi yang diserap dinyatakan dalam bilangan gelombang maka⁽⁶⁾:

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

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_A + m_B)}{m_A \cdot m_B}}$$

σ = bilangan gelombang dari puncak serapan (cm^{-1})


c = kecepatan cahaya ($3 \cdot 10^{10}$ cm/det)

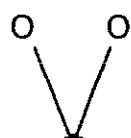
Biasanya lebih disukai memakai besaran bilangan sebagai absis dan bukan panjang gelombang, karena energi sinar (E) berbanding lurus terhadap bilangan maupun terhadap frekuensi (ν)⁽⁷⁾.

$$\sigma = \text{cm}^{-1} = \frac{1}{\mu\text{m}} \times 10^4$$

2.4. MACAM-MACAM GERAKAN VIBRASI SUATU MOLEKUL⁽⁷⁾

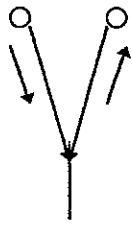
Secara umum ada 2 macam bentuk gerak vibrasi dasar :

 : vibrasi ulur atau meregang (stretching) yaitu yang terletak di bidang sama vibrasi sepanjang sumbu ikatan dimana jarak antara atom terus menerus berubah, bertambah atau berkurang secara berkala. Sedangkan sudut ikatan kovalen hanya akan berubah jika diperlukan oleh pusat gravitasi yang menentang arah gerakan.

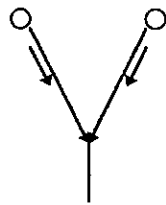
 : vibrasi tekuk atau melentur (bending) yaitu vibrasi dimana terjadi perubahan besar sudut ikatan secara berkala, sedangkan panjang ikatan kovalennya hanya akan vibrasi tekuk berubah jika diperlukan oleh pusat gravitasi yang menentang arah gerakan.

2.4.1 Vibrasi ulur⁽⁷⁾:

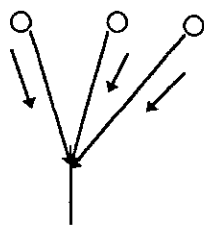
Vibrasi ulur ada dua macam, yaitu vibrasi ulur simetris dan vibrasi ulur asimetris, sebagai contoh⁽⁷⁾ :



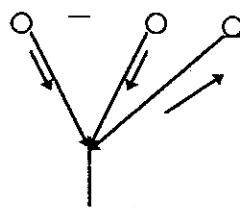
vibrasi ulur
asimetri molekul AB₂



vibrasi ulur
simetri molekul AB₂



vibrasi ulur
simetri molekul AB₃



vibrasi ulur
asimetri molekul AB₃

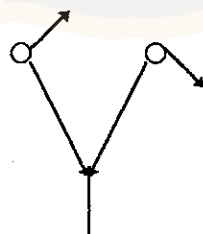
2.4.2. Vibrasi tekuk ⁽⁷⁾:

Vibrasi tekuk ada 3 macam, yaitu:

(A) Vibrasi tekuk di dalam bidang :

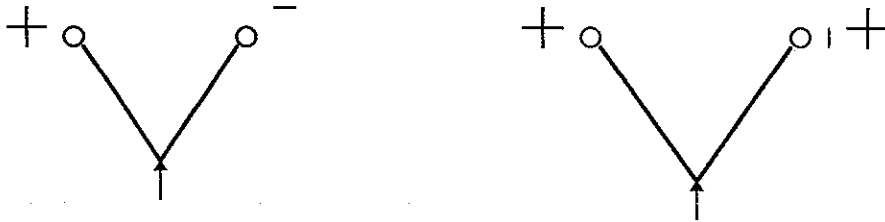


vibrasi scissoring
gerak gunting (deformasi)



vibrasi rocking
(gerak ayun)

(B) Vibrasi tekuk ke luar bidang :



vibrasi twisting (gerak putar)
+ dan - bergerak berlawanan
arah dan ke bidang datar
halaman ini

vibrasi wagging (gerak goyang)
+ bergerak kebidang datar halaman ini

(C) Vibrasi tekuk lainnya :



vibrasi tekuk simetris

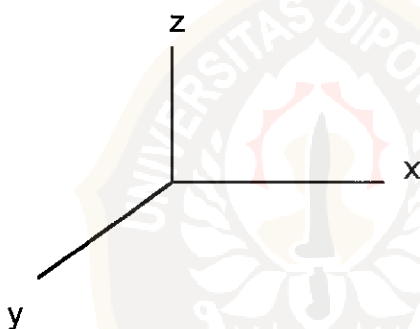
vibrasi tekuk asimetris

Bila sinar infra merah dengan nilai-nilai ν dan λ atau yang berurutan (kontinue) dibiarkan menembus melalui suatu cuplikan senyawa kompleks koordinasi dalam alat spektrofotometer infra merah berkas rangkap maka dapat terekam pada bilangan gelombang dan atau panjang gelombang tertentu vibrasi dasar (vibrasi dasar yaitu vibrasi dari transisi keadaan dasar

Δv_0 atau ΔE_0 ke tingkat energi vibrasi tereksitasi pertama Δv_1 atau ΔE_1 dari gerak ulur dan atau gerak tekuk)⁽⁸⁾.

2.5. HUBUNGAN ANTARA JUMLAH ATOM SUATU MOLEKUL DENGAN GERAK VIBRASINYA

Seluruh gerakan atom-atom yang membentuk kerangka molekul dapat diuraikan (ditempatkan) dalam ruang pada 3 arah koordinat yang saling tegak lurus⁽⁹⁾.



Dari kedudukannya tersebut, setiap molekul akan mempunyai tiga derajat kebebasan gerakan, atau sebanyak 3 kali banyak (N) atomnya = $3N$. Gerakan ini meliputi gerak vibrasi, gerak melingkar (rotasi molekul pada sumbu gravitasinya) dan gerak translasi (perpindahan dari satu tempat ke tempat lainnya). Jadi spektra vibrasi ada hubungannya dengan jumlah atom dalam molekul⁽⁴⁾. Derajat kebebasan gerakan harus dikurangi:

- 3 gerakan translasi linear (dalam 3 arah ordinat)
- 3 gerakan melingkar sekitar 3 sumbu koordinat (kecuali dengan molekul linear hanya ada 2 gerakan yang mungkin),

untuk mendapatkan nilai derajat kebebasan vibrasi, sehingga totalnya ada $(3N-6)$ derajat kebebasan atau jumlah gerakan vibrasi dasar molekul senyawa kompleks N atom untuk molekul linear⁽⁴⁾.

2.6. PUNCAK SERAPAN YANG NAMPAK DALAM SPEKTRA INFRA MERAH

Dalam kenyataannya sering terjadi bahwa jumlah puncak serapan yang nampak dalam spektra infra merah belum tentu sama jumlah gerakan vibrasi $(3N-6)$ untuk molekul non linear dan $(3N-5)$ untuk molekul linear⁽⁴⁾.

Jumlah puncak serapan dapat lebih banyak atau lebih sedikit daripada jumlah vibrasi dasar tersebut. Hal ini dapat disebabkan karena⁽¹⁰⁾:

- a. Suatu macam gerakan vibrasi dasar atau lebih, tidak disertai perubahan netto momen dwi-kutub, jadi tak aktif infra merah, sehingga tidak menghasilkan puncak serapan.
- b. Energi dari dua macam vibrasi dasar atau lebih, adalah identik atau hampir identik, jadi hanya menghasilkan satu puncak serapan saja.
- c. Terjadi antaraksi kopel antara berbagai macam vibrasi ikatan bertetangga dalam satu molekul dengan atom pusat bersama. Akibatnya terjadi puncak-puncak vibrasi kopel di luar frekuensi khas ikatan.
- d. Intensitas serapan yang dihasilkan oleh suatu macam vibrasi dasar ialah sedemikian kecilnya sehingga tidak dapat dideteksi oleh peralatan yang dipergunakan.

- e. Energi suatu macam vibrasi dasar terletak di daerah bilangan gelombang yang tidak terjangkau oleh kisi atau prisma alat spektrofotometer yang dipergunakan.
- f. Transisi gerakan vibrasi yang terjadi menurut aturan pembatasan adalah dilarang (forbidden) sehingga puncak serapannya tidak kelihatan (tidak terekam oleh alat).

Menurut aturan pembatasan (aturan seleksi) mekanika kuantum (transisi) vibrasi hanya satu, $\Delta v = \pm 1$, dimana :

v = bilangan kuantum vibrasi (pada nilai bilangan kuantum vibrasi yang tinggi, ΔE menjadi semakin kecil dan sebagai akibatnya aturan pembatasan tidak lagi diikuti dengan ketat)⁽¹¹⁾.

2.7. PEMBAGIAN SPEKTRA VIBRASI SESUAI DENGAN BENTUK MOLEKUL⁽⁴⁾

Secara garis besar spektra vibrasi dalam molekul senyawa kompleks dikelompokkan ke dalam 3 macam kelompok vibrasi, yaitu :

1. vibrasi ligan (ligand vibrations)
2. vibrasi kerangka (skeleton vibrations)
3. vibrasi kopel (coupled vibrations)

2.7.1. Vibrasi ligan

Vibrasi ligan adalah vibrasi yang sungguh-sungguh khas dihasilkan oleh molekul ligan bebas. Tetapi karena dalam bentuk senyawa kompleks,

ligan yang terkoordinasi pada atom logam pusat mengalami perubahan struktur elektronik, susunan ikatan, kerapatan elektron, simetri dan keadaan energi, maka frekuensi vibrasi ligan juga akan mengalami perubahan, tetapi masih dalam batas-batas yang dapat diidentifikasi sebagai spektra vibrasi ligan.

2.7.2. Vibrasi kerangka

Vibrasi-vibrasi tekuk yang tidak mengandung atom H umumnya memberi serapan pada bilangan gelombang di luar jangkauan alat yang biasa dipakai (tak dapat dideteksi dengan alat tersebut). Yang disebut vibrasi kerangka adalah vibrasi tekuk ini, vibrasi ikatan logam-atom donor ligan dan vibrasi-vibrasi ulur ikatan dalam molekul ligan, karena membentuk kerangka vibrasi khas molekul.

2.7.3. Vibrasi kopel

Vibrasi kopel timbul dari kopel vibrasi gugus ligan bertetangga yang simetrisnya identik atau kopel vibrasi ligan dan vibrasi kerangka atau kopel antara vibrasi kerangka dari berbagai macam ikatan kimia dalam senyawa kompleks. Frekuensi vibrasi kopel berbeda dengan frekuensi vibrasi asli dari gugus ikatan.

2.8. DAERAH SPEKTRUM INFRAMERAH YANG PEKA TERHADAP KERAPATAN ELEKTRON⁽⁷⁾

Daerah spektra infra merah yang banyak terjadi gerakan vibrasi dapat dibagi dalam tiga bagian:

1. Daerah infra merah dekat, yang meliputi daerah bilangan gelombang $12.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ (panjang gelombang $0,8 - 2,5 \text{ } \mu\text{m}$).
2. Daerah infra merah dasar yang meliputi daerah bilangan gelombang $4.000 - 667 \text{ cm}^{-1}$ (panjang gelombang $2,5 - 15 \text{ } \mu\text{m}$).
3. Daerah infra merah jauh yang meliputi daerah bilangan gelombang $667 - 50 \text{ cm}^{-1}$ (panjang gelombang $15 - 200 \text{ } \mu\text{m}$).

Dalam peralatan yang digunakan tersebut, daerah infra merah dasar dibagi atas dua bagian, yaitu daerah "frekuensi gugus" pada daerah bilangan gelombang $4.000 - 2.000 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 - 5 \text{ } \mu\text{m}$) dan daerah "sidik jari" (finger print) pada daerah bilangan gelombang $2.000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ($5,0 - 15,4 \text{ } \mu\text{m}$).

Pada daerah frekuensi gugus, umumnya yang terlihat adalah spektra serapan dari satuan gugus ikatan yang terdiri atas dua atom dan pengaruh struktur molekul terhadap gerak vibrasi gugus ikatan hanya berupa pergeseran letak puncak serapan. Spektra infra merah pada daerah gugus fungsi akan lebih banyak ditemukan serapan vibrasi ulur ikatan daripada serapan vibrasi tekuknya. Vibrasi gugus ikatan dapat juga diketemukan dalam daerah sidik jari.

Daerah sidik jari spektra kebanyakan terdiri atas vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul, dimana gerakan-gerakan

vibrasi atom-atom atau ikatan-ikatan kovalen yang membentuk kerangka molekul sangat peka (saling mempengaruhi).

Daerah tersebut dinamakan daerah sidik jari karena pada daerah ini setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Pada daerah ini dengan perbedaan kecil dalam kerapatan elektron, konstituen atau struktur molekul, akan memberikan perbedaan spektra yang menyolok pada distribusi puncak-puncak serapannya. Oleh karena itu, bila dua spektra mempunyai penyesuaian yang tepat (close match) di daerah ini (serta daerah frekuensi gugus), maka hal ini merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa-senyawa yang memberikan kedua spektra itu adalah identik.

Pada daerah sidik jari, karena energi vibrasi ikatan tunggal adalah hampir sama besarnya, maka akan terjadi antaraksi kuat antara vibrasi berbagai ikatan tunggal yang berdekatan. Spektra serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau hasil dari berbagai antaraksi ini dan tergantung pada struktur keseluruhan dari molekul yang bersangkutan.

Bentuk spektra pada daerah sidik jari biasanya rumit, sehingga sukar untuk dilakukan interpretasi spektra yang tepat di daerah ini, tetapi justru kerumitannya itu yang menjadikan daerah ini khas (unik) untuk identifikasi senyawa⁽⁷⁾.