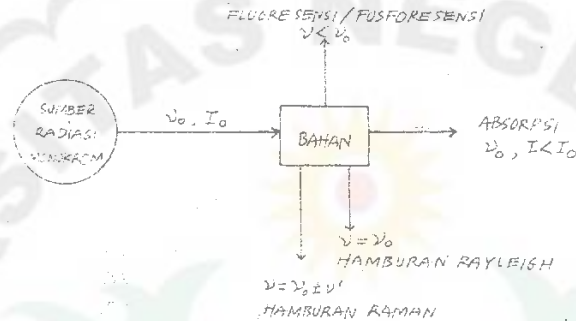


SPEKTROSKOPI RAMAN

Oleh
Drs. Henok Siagian, M.Si.

Bila suatu radiasi gelombang elektromagnetik dikenakan pada suatu bahan, maka akan terjadi interaksi antara radiasi dan bahan tersebut. Fenomena-fenomena pokok akibat interaksi tersebut ditunjukkan dalam gambar 1.



Gambar 1. Interaksi Radiasi dan Bahan

Subjek spektroskopi berkaitan dengan absorpsi atau emisi radiasi gelombang elektromagnetik bila atom atau molekul melakukan perubahan dari satu keadaan energi ke keadaan energi lain. Transisi energi molekul dan daerah spektral gelombang elektromagnetik diberikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Daerah Spektral Elektromagnetik dan Fenomena Absorpsi.

Daerah	Fenomena Absorpsi	Frekuensi, Hz.
Sinar-X	Transisi elektron kulit dalam	$10^{16} - 10^{18}$
UV	Transisi elektron valensi	$10^{14} - 10^{16}$
Tampak	Transisi elektron valensi	10^{14}
I . R . Gelombang	Transisi vibrasional	$10^{11} - 10^{14}$
Mikro	Transisi Rotasional, ESR	$10^9 - 10^{11}$
R.F.	Resonansi kuadrupol Inti, NMR	10^9

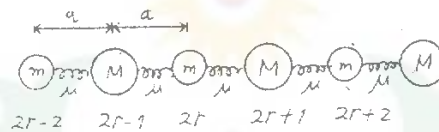
Dalam bagian selanjutnya akan dibahas spektroskopi hamburan Raman. Sistematika penyajian diawali dengan model vibrator untuk molekul diatomik. kemudian diikuti pembahasan klasik serta teori kuantum, efek Raman dan sifat spektrumnya. Setelah ini disajikan instrumentasi spektroskopi tersebut dan diakhiri dengan cara interpretasi spektra.

I. Model Vibrator

Untuk kemudahan pembahasan namun tanpa menghilangkan generalisasi, model vibrator berbasis molekul diatomik. Model ini menyatakan bahwa molekul diatomik melakukan rotasi terhadap pusat massa dan sekaligus melakukan vibrasi, yang kedua gerakan tersebut terdang (*coupled movement*).

I.1. Dinamika Vibrasi

Bayangkan molekul diatomik 1-demensi seperti terdapat dalam gambar 2. Antar atom ada pegas dengan tetapan μ dan jarak antar atomik adalah a .



Gambar 2. Model Vibrasi Diatomik

Andaikan $m < M$ dan gangguan merambat longitudinal, maka pergeseran dua jenis atom tersebut adalah :

$$\begin{aligned} U_{2r} &= A \exp. \{ i (2rqa - \omega t) \} \\ U_{2r+1} &= B \exp. \{ i ((2r+1)qa - \omega t) \} \end{aligned} \quad (1)$$

Jika di andaikan gaya pemulih berasal dari hanya tetangga terdekat dan pergeseran masih dalam batas jangkauan elastik hukum Hooke, maka berlaku persamaan gerak:

$$\begin{aligned} - m\omega^2 U_{2r} &= m \frac{d^2 U_{2r}}{dt^2} = \mu (U_{2r+1} + U_{2r-1} - 2 U_{2r}) \\ - M\omega^2 U_{2r+1} &= M \frac{d^2 U_{2r+1}}{dt^2} = \mu (U_{2r+2} + U_{2r} - 2 U_{2r+1}) \end{aligned} \quad (2)$$

Substitusi persamaan (1) ke dalam persamaan (2) menghasilkan :

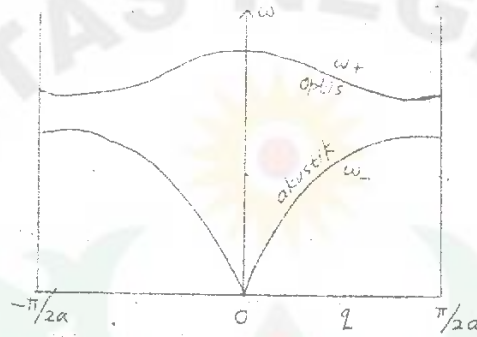
$$A (2\mu - m\omega^2) = 2 \mu B \text{ Cos } (qa)$$

$$B (2\mu - M\omega^2) = 2 \mu A \text{ Cos } (qa) \quad (3)$$

Persamaan simultan (3) memberikan :

$$\omega^2_{\pm} = \mu \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \mu \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \text{ Sin}^2 (qa)}{mM} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Jika dibuat diagram $\omega(q)$, diagram tersebut disebut relasi dispersi, yang ditunjukkan dalam gambar 3.



Gambar 3. Frekuensi Vibrasi Diatomik

ω^- , yang cenderung sebanding dengan q di dekat $q = 0$, disebut modus akustik. Sedangkan $\omega^+ \sim 2\mu \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$ di dekat $q = 0$, disebut modus optis.

Jika radiasi elektromagnetik datang pada molekul, maka dapat terjadi transisi antara keadaan awal dan keadaan akhir karena hamburan oleh potensial interaksi tersebut. Proses hamburan tersebut terdiri dari sekurang-kurangnya dua langkah : a). foton berenergi $h\omega$ diserap, yang mengeksitasi molekul dari keadaan $\psi_{\rightarrow k}$ ke keadaan $\psi_{\rightarrow k'}$ dan b). molekul tersebut memancarkan foton berenergi $h\omega'$ dan di-deeksitasi dari keadaan $\psi_{\rightarrow k'}$ ke keadaan $\psi_{\rightarrow k}$. Untuk kasus yang keadaan $\psi_{\rightarrow k}$ sama dengan $\psi_{\rightarrow k}$, maka radiasi yang dipancarkan memiliki frekuensi yang sama dengan radiasi yang datang dan proses ini disebut sebagai hamburan Rayleigh.

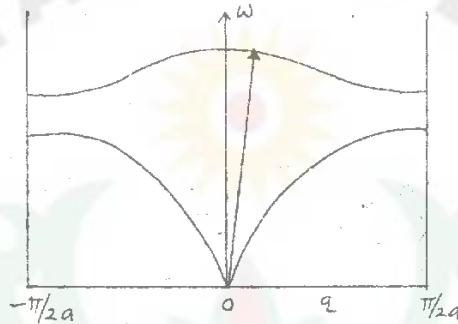
Bila $\psi_{\rightarrow k}$, tak sama dengan $\psi_{\rightarrow k}$, hamburan tersebut tak elastik dan berlaku hukum kekekalan energi.

$$h\omega' = h\omega + (E_{\rightarrow k} - E_{\rightarrow k'}) \quad (5)$$

Selisih energi foton yang datang ($h\omega$) dengan foton yang terhambur ($h\omega'$), didefinisikan $h\omega_q = h\omega' - h\omega$, adalah energi partikel fonon dengan momentum $h\rightarrow_q$ yang memenuhi hubungan :

$$h\rightarrow_k = h\rightarrow_k + h\rightarrow_q \quad (6)$$

Interaksi foton yang datang dengan fonon dari modus optis disebut sebagai hamburan Raman; sedangkan yang dengan fonon akustik disebut sebagai hamburan Brillouin. Absorpsi oleh modus optis diperlihatkan dalam gambar 4.



Gambar 4. Absorpsi oleh modus optis.

1.2. Tingkat Energi Vibrator.

Telah disebut sebelum ini bahwa molekul diatomik selain dapat melakukan rotasi terhadap pusat massanya, juga dapat melakukan vibrasi. Kedua gerakan tersebut terganggu.

Pemecahan persamaan Schrodinger :

$$H \psi = E \psi \quad (7)$$

dengan memakai model Potensi Morse :

$$V(r) = D \{ 1 - \exp \{-a(r-r_e)\} \}^2 \quad (8)$$

di mana D = energi disosiasi molekul

$a =$ konstanta

$r_e =$ posisi kesetimbangan jarak antar inti

menghasilkan tingkat energi, yang dikaitkan dengan bilangan kuantum vibrasi v dan bilangan kuantum rotasi J , sebagai berikut :

$$E_{vJ} = h [\omega_e (v + 1/2) - \kappa_e \omega_e (v + 1/2)^2 + B_e J (J + 1) - D_e J^2 (J + 1)^2 - \alpha_e (v + 1/2) J (J + 1)] \quad (9)$$

di mana :

$$\omega_e = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D}{\mu}} \quad ; \quad I_e = \mu r_e^2$$

$$\kappa_e = \frac{h\omega_e}{4D} \quad ; \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

$$B_e = \frac{h}{4\pi I_e} \quad ; \quad \alpha_e = \frac{3h^2\omega_e}{4\mu r_e^2 D} \left\{ \frac{1}{ar_e} - \frac{1}{a^2 r_e^2} \right\}$$

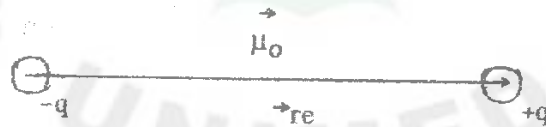
Suku pertama dari persamaan (9) adalah energi osilator harmonik. Suku ketiganya adalah energi rotor. Suku kedua akibat dari pemakaian potensial Morse di atas.

II. Teori Klasik Efek Raman.

Pada dasarnya sebuah molekul dapat memiliki momen dipol listrik. Momen dipol listrik ada bila pusat muatan negatif tak berimpit dengan pusat muatan positif dari molekul tersebut. Momen dipol tersebut permanen bila ada selisih elektromagnetifitas antar atom-atom. Atau bisa berupa momen dipol terinduksi karena pergeseran sesaat akibat interaksi antar molekul.

Untuk molekul diatomik, yang bermuatan $+q$ dan $-q$ dan terpisah sejauh \vec{r}_e momen dipol listrik permanen diberikan oleh

$$\vec{\mu}_0 = q \vec{r}_e \quad (10)$$



Adanya medan listrik pada bahan dengan tensor polarizabilitas $\underline{\alpha}$ menumbulkan momen dipol listrik terinduksi

$$\vec{\mu}_i = \underline{\alpha} \vec{E} \quad (11)$$

Momen dipol listrik, dengan demikian, pada suatu molekul pada umumnya adalah:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_i \quad (12)$$

Dengan mempertimbangkan vibrasi yang terjadi disekitar $r = r_e$, komponen tensor polarizabilitas α_{gg} ($g = x, y, z$) dapat diuraikan dalam deret Taylor dalam $r - r_e$, komponen tensor polarizabilitas α_{gg} ($g = x, y, z$) dapat diuraikan dalam deret Taylor dalam $\zeta = r - r_e$.

$$\alpha_{gg} = \alpha_{gg}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{gg}}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} \zeta \quad (13)$$

dan untuk osilator harmonik

$$\zeta = \zeta_{\text{maks.}} \sin \omega_i t \quad (14)$$

$$\text{atau } \alpha_{gg} = \alpha_{gg}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{gg}}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} \zeta_{\text{maks.}} \sin \omega_i t \quad (15)$$

Untuk radiasi gelombang elektromagnetik dalam arah-x

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (16)$$

dan polarizabilitas, untuk kemudahan, isotropik

$$\alpha = \alpha^0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} \zeta_{\text{maks.}} \sin \omega_i t \quad (17)$$

maka momen dipol terinduksinya adalah

$$\mu_i = \alpha E = E_0 \left[\alpha^0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} \zeta_{\text{maks.}} \sin \omega_i t \right] \sin \omega t$$

$$\text{atau } \mu_i = \alpha^0 E_0 \sin \omega t + 1/2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} \zeta_{\text{maks.}} \cos(\omega + \omega_i) t$$

yang memberikan radiasi yang dipancarkan berisi frekuensi ν dan juga $\nu \pm \nu_i$. Radiasi dengan frekuensi ν dikenal sebagai hamburan Rayleigh, sedangkan yang $\nu + \nu_i$ disebut anti Stokes, dan $\nu - \nu_i$ sebagai Stokes.

III. Teori Kuantum Efek Raman.

Dalam teori klasik yang telah dibahas sebelum ini, yang berperan dalam efek Raman adalah momen dipol terinduksi $\rightarrow\mu_i$. intensitas transisi dan kaidah seleksi diperoleh dari menghitung elemen matriks

$$\langle J M | \rightarrow\mu_i | J' M' \rangle = \int \Psi^*_{JM} \rightarrow\mu_i \Psi_{J'M'} d^3 r \quad (19)$$

dan $\langle \nu | \rightarrow\mu_i | \nu' \rangle = \int \Psi^*_{\nu} \rightarrow\mu_i \Psi_{\nu'} d^3 r \quad (20)$

Terlihat bahwa efek Raman tidak hanya terkait dengan vibrasi tetapi juga dengan rotasi.

Kaidah seleksi untuk rotasi adalah : $\Delta J = \pm 2$ diizinkan (21)

$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, diizinkan (22)

Dari tingkat energi yang telah dituliskan dalam pers (9)

$$E_{\nu J} = h \left[\omega_e (\nu + 1/2) - \kappa_e \omega_e (\nu + 1/2)^2 + B_e J (J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 - \alpha_e (\nu + 1/2) J (J+1) \right] \quad (9)$$

dapat dibagi dalam bagian energi vibrasi

$$E_{\nu} = h \left[\omega_e (\nu + 1/2) - \kappa_e \omega_e (\nu + 1/2)^2 \right] \quad (23)$$

dan bagian seenergi rotasi yang terganteng dengan vibrasi

$$E_{\nu J} = h \left[B_{\nu} J (J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 \right] \quad (24)$$

di mana $B_{\nu} = B_e J (\nu + 1/2) \alpha_e$.

Dengan memasukkan kaidah seleksi pers. (21) ke pers (24) diperoleh frekuensi Stokes ν^S dan anti Stokes ν^A :

$$\nu^S = \nu - 2 B_{\nu} (2J+3) + 4 D_e (2J^3 + 9J^2 + 15J + 9) \quad (25)$$

untuk transisi $J + 2 \leftarrow \dots \leftarrow J$

$$\nu^A = \nu + 2 B_{\nu} (2J+3) - 4 D_e (2J^3 + 9J^2 + 15J + 9) \quad (26)$$

Untuk transisi $J \rightarrow \dots \rightarrow J-2$

di mana ν adalah frekuensi radiasi gelombang elektromagnetik yang datang.

Analog dengan sebelum ini, sebsitusi kaidah seleksi pers (22) ke pers (23) diperoleh :

$$\nu^{S,A} = \nu \pm \left[\nu' \omega_e - \nu' (\nu'+1) \kappa_e \omega_e \right] \quad (27)$$

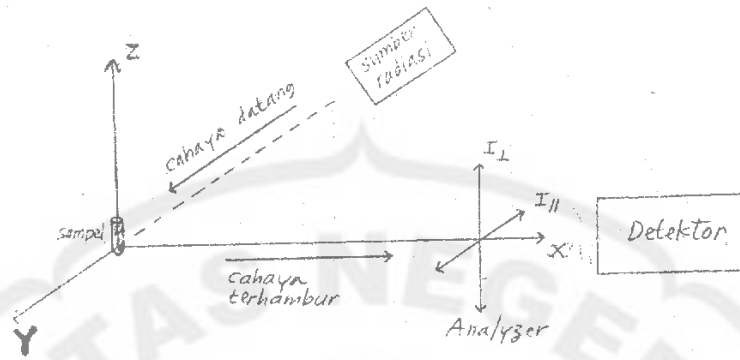
di mana ν' adalah bilangan kuantum "upper state" dan tanda + menyatakan anti Stokes.

IV. Instrumentasi Spektroskopi Raman.

Pada dasarnya instrumentasi spektroskopi Raman sangat sederhana karena instrumentasi tersebut dibutuhkan hanya untuk menganalisis cahaya yang dihamburkan oleh sampel.



Geometri aksperimentalnya ditunjukkan dalam gambar 5.



Gambar 5. Hamburan Raman Terpolarisasi

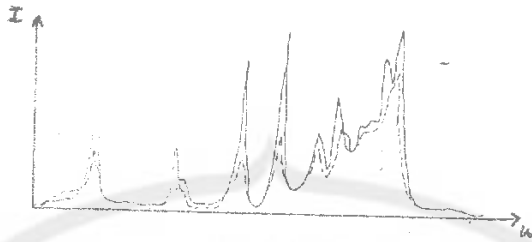
Pada kenyataannya, cahaya terhambur terdiri dari sebagian besar adalah elastik dan hanya 10^{-7} I_{datang} (begitu lemah sinyal terhambur) untuk hamburan Raman. Untuk kualitas baik diperoleh, pilihan sumber radiasi tersebut adalah laser dan biasanya digunakan He-ne (dengan daya 0,001 - 0,05 W dan panjang gelombang merah 632,8 nm).

Untuk melindungi sinyal Raman yang begitu lemah dari cahaya parasitik, dibutuhkan monokromator yang jumlahnya minimal dua (monokromator ganda) dan bahkan sampai tiga. Sebelum masuk ke celah monokromator tersebut, cahaya terhambur tersebut harus difokuskan pada celah tersebut oleh sistem lensa atau cermin.

Karena kuantitas yang umum diukur adalah nisbah depolarisasi maka suatu penganalisis polarisasi (Analyzer) dibutuhkan. Intensitas yang keluar dari analyzer, baik yang polarisasinya sejajar atau tegak lurus terhadap arah propagasi berkas cahaya yang datang dideteksi oleh suatu foto detektor. Foto detektor tersebut harus mempunyai kepekaan yang tinggi selain itu dilengkapi dengan fotomultiplier agar dapat diproses secara elektronik (oleh komputer atau x-y recorder).

V. Interpretasi Spektra Raman.

Dalam gambar 6 diberikan contoh spektra raman. Plotnya adalah $I(\omega)$ atau $I(k)$.



Gambar 6. contoh spektra Raman
 ----- untuk I_I dan ----- untuk I_{II}

Puncak-puncak yang terjadi mengikuti kaidah seleksi yang telah diuraikan sebelum ini. Karena yang dideteksi adalah ikatan-ikatan nonpolar, maka spektra Raman melengkapi spektra IR (yang mendeteksi vibrasi ikatan polar). Karena itulah bisa terjadi pada IR "tak aktif" tetapi pada Raman "aktif". Puncak-puncak Raman lebih karakteristik dibandingkan IR.

Dalam gambar 6, ada 2 plot, I_I dan I_{II} . Dari plot ini dapat dihitung kuantitas nisbah depolarisasi

$$n = \frac{I_{II}}{I_I} = \frac{6\beta^2}{45\gamma^2 + \beta^2} \quad (28)$$

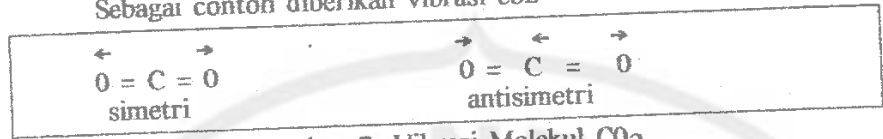
$$p = \frac{I_{II}}{I_I} = \frac{3\beta^2}{45\gamma^2 + 4\beta^2} \quad (29)$$

di mana :

- n = nisbah depolarisasi bila berkas yang datang tak terpolarisasi.
 - p = nisbah depolarisasi bila berkas yang datang terpolarisasi linier sepanjang sumbu-y.
 - γ = bagian isotropik dari polarizabilitas
 - β = bagian tak isotropik dari polarizabilitas.
- Kuantitas tersebut tak ada padanannya dengan spektra IR.

Jika $\beta = 0$, artinya $\beta = 0$, yang berkaitan dengan vibrasi simetri dan kalau diamati dengan IR, maka keadaan ini tak aktif. Jika $\gamma = 0$, maka $p = 3/4$ dan $n = 6/7$, yang berkaitan vibrasi anti-simetri dan menurut IR ini adalah keadaan aktif.

Sebagai contoh diberikan vibrasi CO_2 .



Gambar 7. Vibrasi Molekul CO_2

oooooooooooooooooooo

DAFTAR PUSTAKA

Christian, G.D. O Reilly, J.E., 1986, *Instrumental Analysis*, Allyn & Bacon, Boston.

Gray beal, J.D., 1988, *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York.

Klinger, D.S., Lewis, J.W., Randal, C.E., 1990, *Polarizet Light in optics and Spectroscopy*, Academic Press, Boston.

Willard, H.H., Merrit Jr., L.L., Dean, J.A., 1974, *Instrumental Methods of Analysis*, 5thEd., Van Nostranad New York.

oooooooooooooooooooo

