

## Surface Plasmon Resonance (SPR) Phenomenon of the Oxidizing and Reducing Polypyrrole

Nurlaila Rajabiah

Departement of Mechanical Engineering, Universitas Muhammadiyah Metro  
Jl. Ki Hajar Dewantara No. 166 Kota Metro Lampung 34111, Indonesia

Email: [laila\\_ms7@yahoo.com](mailto:laila_ms7@yahoo.com)

### Abstract

*Surface Plasmon Resonance (SPR) phenomenon of the oxidizing and reducing polypyrrole (PPy) have been observed using a modified Au/PPy Kretschmann configuration. The observation was carried out through simulation Winspall 3.02 software and compared with some experimental data refractive index ( $n$ ), absorbance index ( $\kappa$ ), and thickness ( $\tau$ ) reported in other literatures with spectroscopy ellipsometry. This simulation assumed that the SPR system use BK-7 halfcylinder prism ( $n= 1,515$ ) and the laser beam was generated by He-Ne ( $\lambda= 632,8$  nm). The result showed that the optimum layer thickness of polypyrrole with neutral electrolyte solution in the reduction state is of about 20 nm. The polypyrrole with an acid solution in the oxidation state showed that the reflectivity curve is sharper and the width of the curve is smaller than the neutral electrolyte solution in the reduction state with the SPR angle of about  $46,81^\circ$  and the reflectivity value of about 0,217. Polypyrrole in a state of oxidation and reduction, related to the absorption, film thickness, and dielectric constant of materials, affected to the SPR angle shift and dip curve.*

**Keywords:** Surface Plasmon Resonance (SPR), Polypyrrole (PPy).

### Pendahuluan

Salah satu metode untuk mendeteksi zat (gas, cair) berbahaya berbasis optik adalah dengan *Surface Plasmon Resonance* (SPR). *Surface Plasmon Resonance* merupakan sensor optik yang memanfaatkan gelombang plasmon permukaan untuk mengamati interaksi antara permukaan logam (emas, perak) dan material dielektrik atau antar biomolekul sebagai medium sensing. Elemen biorekognisi biosensor berupa material konduktif atau material dielektrik (polimer) untuk mengikat analit (material yang diamati) [1].

Ada berbagai bahan polimer konduktif yang dapat digunakan sebagai elemen biorekognisi pada permukaan biosensor SPR. Salah satunya yaitu polipirol (PPy). Kombinasi dari nanopartikel dan polipirol digunakan untuk meningkatkan kemampuan sensing biomolekul [2]. Hasil polimerisasi polipirol dengan elektrokimia oksidatif [3] yang akan diamati pada penelitian ini. Fenomena SPR dengan menggunakan polimer konduktif polipirol sebagai elemen

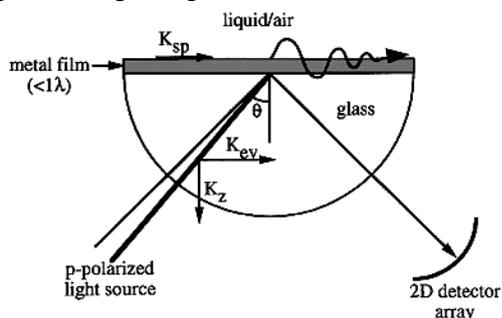
biorekognisi dalam keadaan reduktif dan oksidatif dengan menggunakan konfigurasi Kretschman. Pada konfigurasi ini cahaya mengenai prisma dan melewati lapisan tipis dengan sudut datang yang lebih besar daripada sudut kritis sehingga cahaya dipantulkan secara total dari permukaan batas antara prisma, lapisan tipis Au dan polipirol.

### Tinjauan Teoritis

#### *Surface Plasmon Resonance*

*Surface Plasmon Resonance* (SPR) merupakan suatu fenomena kuantum optik yang terjadi ketika medan elektromagnetik *evanescent* dihasilkan pada bidang batas antara permukaan logam dengan medium dielektrik ketika dieksitasi oleh cahaya atau sinar datang (laser) dengan panjang gelombang tertentu dan ketika sudut datang lebih besar dari sudut kritis pada pemantulan sempurna., Kretschmann mengembangkan konfigurasi ATR pada prisma terkopling dalam meninjau eksitasi gelombang *surface plasmon* (SP). Konfigurasi ini digunakan untuk mengeksitasi gelombang SP pada

permukaan logam dengan metode prisma terkopling. Metode ini didasarkan pada fenomena Total Internal Reflection (TIR) [4] yang terlihat pada gambar 1



Gambar 1. Konfigurasi Kretschmann SPR [4].

Kondisi resonansi terjadi pada komponen tangensial (arah sumbu  $x$ ). Vektor gelombang datang (*evanescent wave*)  $k_{ev}$  sama dengan bagian real vektor gelombang surface Plasmon  $k_{sp}$ . Fenomena ini diformulasikan dengan

$$k_{ev,x} \cong k_{sp,x} \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin \theta_{SPR} \cong \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(2)$$

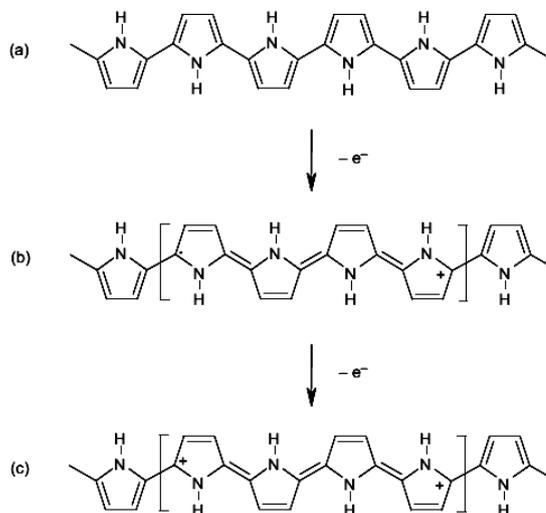
dengan  $n_p$  adalah indeks bias prisma,  $\theta_{SPR}$  (Sudut SPR) adalah sudut datang terjadinya dip (pelemahan) intensitas reflektansi,  $\epsilon_1$  dan  $\epsilon_2$  menunjukkan konstanta dielektrik lapisan logam dan dielektrik. Ketika resonansi terjadi, intensitas reflektansi cahaya akan menurun tajam pada lapisan logam yang dideposisikan pada permukaan prisma [4].

*Surface Plasmon Resonance* (SPR) menghasilkan pengurangan intensitas cahaya yang melewati prisma dan bergantung pada jenis logam serta ketebalan lapisan yang digunakan. Ketika cahaya masuk kedalam prisma, ada cahaya dipantulkan dan ada yang diteruskan. Prisma yang dilapisi bahan dengan indeks bias tertentu memungkinkan cahaya diteruskan, dan kemungkinan tidak ada gelombang. Elektron bebas dalam logam memiliki gelombang elektromagnetik di dalam permukaan logam disebut surface plasmon. Intensitas cahaya yang dipantulkan kembali dari permukaan memiliki besar yang berbeda dari permukaan. Intensitas ini dapat diukur untuk menentukan terjadinya fenomena SPR.

## Polipirol

Polimer konduktif merupakan material baru hasil kombinasi dari sifat mekanik dan kimia polimer isolator menjadi bahan semikonduktor dan logam dengan sifat listrik dan optisnya. Ada banyak polimer konduktif di alam, salah satunya adalah polipirol. Polipirol telah diakui manfaatnya sebagai bahan utama untuk banyak aplikasi potensial seperti perangkat elektronik, sensor, aktuator, perangkat elektrokromik, atau membran.

Heteroaromatik dan perluasan struktur tulang punggung  $\pi$ -terkonjugasi masing-masing memberikan stabilitas kimia dan konduktivitas listrik. Namun, struktur tulang punggung  $\pi$ -terkonjugasi tidak cukup untuk menghasilkan konduktivitas sendiri. Ekstraksi muatan parsial dari rantai PPy juga diperlukan, yang diperoleh dari bahan kimia atau proses elektrokimia yang disebut sebagai doping. Ekstraksi muatan parsial dari rantai PPy juga diperlukan, yang diperoleh dari bahan kimia atau proses elektrokimia yang disebut sebagai doping.



Gambar 2. Struktur elektronik dari (a) *neutral* PPy, (b) *polaron in partially doped* PPy dan (c) *bipolaron in fully doped* PPy [5].

Konduktivitas PPy netral dapat berubah dari kondisi insulating sampai logam dengan dilakukan doping. Ini adalah bagian yang sangat berharga untuk aplikasi di mana konduktivitas listrik suatu material dapat dikendalikan. Netral PPy, dengan struktur

benzenoid ditunjukkan pada Gambar 2a, dikategorikan sebagai insulator. Setelah ekstraksi dari muatan negatif dari segmen netral dari rantai PPy oleh proses doping, deformasi lokal untuk struktur quinoid terjadi (Gambar 2b). Dalam kombinasi dengan struktur quinoid, muatan positif dan spin berpasangan disebut sebagai polaron (Gambar 2b). Oksidasi terus lanjut, elektron lain harus dihapus dari rantai PPy yang sudah berisi polaron, sehingga dalam pembentukan bipolaron yang mana lebih baik untuk pembentukan dua polarons. Sebuah bipolaron diketahui untuk memperpanjang sekitar empat cincin pirol (Gambar 2c) [5].

Sebagian besar sifat ini terkait dengan proses *oxireduction*, di mana polimer perubahan reversibel dari netral (reduksi) ke keadaan (muatan) teroksidasi. Selama proses ini, elektrolit memainkan peran penting, *counterions* menembus polimer untuk mempertahankan *electroneutrality* dari sistem. Sebagai hasil dari proses *oxireduction* ini, perubahan struktural penting terjadi dalam polimer, dari keadaan netral dan kompak (tereduksi) sampai gel (teroksidasi) karena matriks polimer membesar selama oksidasi, seperti air dan *counterions* menembus ke dalam matriks polimer [6].

Film polipirol dalam keadaan bervariasi dianalisis dengan metode three-parameter ellipsometry. Hasil untuk film yang disintesis dalam larutan netral dan asam dapat dilihat pada Table 1 untuk keadaan teroksidasi dan tereduksi setelah diinduksi dengan mengaplikasikan potensial yang tepat setelah film ditransfer dari larutan elektrolit yang dipolimerisasi ke larutan elektrolit yang tidak terdapat monomer. Ketebalan dan sifat optik polipirol bergantung pada pH dari larutan elektrolit yang digunakan untuk polimerisasi. Film disintesis di dalam elektrolit asam lebih tebal dan memiliki nilai indeks bias ( $n$ ) lebih kecil dari pada yang disintesis di dalam elektrolit netral. Hal ini menunjukkan bahwa polimer yang terbentuk dari larutan asam kurang padat dibandingkan dengan yang dihasilkan dari larutan netral [3]. Pada fenomena SPR intensitas cahaya yang melewati prisma tersebut, tergantung dari

jenis dan ketebalan logam serta ketebalan material dielektrik yang digunakan.

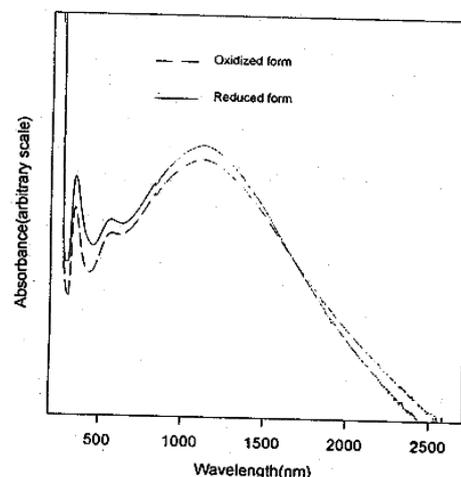
Tabel 1. Nilai Indeks bias ( $n$ ), indeks absorpsi ( $\kappa$ ), dan ketebalan ( $\tau$ ) film polipirol [3].

Larutan Elektrolit	N		$\kappa$		$\tau$ (nm)	
	Oksi dasi	Redu ksi	Oksi Dasi	Reduk si	Oksi dasi	Red uksi
Netral NaClO <sub>4</sub>	1,45	1,60	0,28	0,21	54	47
Asam NaClO <sub>4</sub> +HClO <sub>4</sub>	1,26	1,43	0,21	0,27	84	74

Indeks bias bagian imajiner  $\kappa$  sebanding dengan koefisien absorpsi yaitu meningkat dengan berlangsungnya proses polimerisasi dan sedikit mengurangi pada saat reduksi film polimer seperti yang diharapkan dari perubahan rapat muatan elektron. Akan tetapi, penurunan nilai  $\kappa$  pada keadaan reduksi kecil dan dalam larutan asam berubah bahkan berbalik arah dari yang diharapkan dengan pertimbangan sederhana dari konduktivitas. Konstanta optik berhubungan dengan konduktivitas film. Untuk cahaya dengan panjang gelombang  $\lambda$  yang dikenakan pada material dengan konduktivitas  $\sigma$ , maka persamaan konstanta dielektrik dapat dituliskan dengan,

$$\epsilon = \epsilon_{real} + i \left( \frac{2\sigma\lambda}{c} \right) \quad (3)$$

Perubahan konduktivitas film dapat menyebabkan perubahan konstanta dielektrik bagian imajiner [7].



Gambar 2. Spektra UV/Vis film polipirol yang didepositkan dalam larutan asam [3].

Spektra absorpsi polipirol (Gambar 2) dalam keadaan teroksidasi dan tereduksi pada larutan asam barada pada panjang gelombang 300 sampai 2500 nm seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Serapan lebih besar terdapat pada keadaan tereduksi dibawah 1600 nm. Sifat absorpsi polipirol berhubungan dengan adanya pita absorpsi pada frekuensi cahaya tampak (*visible*) [3].

### Metode Penelitian

Fenomena SPR dilakukan dengan melakukan pemodelan menggunakan software Winspill 3.02 untuk sistem Prisma-Au-Polipirol-Udara pada panjang gelombang 632,8 nm. Pemodelan dilakukan dalam konfigurasi Kretschmann, dimana terdapat empat lapisan yaitu prisma, logam (Au), polipirol dan udara. Dengan memasukkan parameter-parameter lapisan prisma, diperoleh data sudut datang untuk mengetahui pergeseran sudut SPR dan reflektansi. Kurva SPR diperoleh dengan menggunakan prisma setengah silinder ( $n=1,515$ ,  $\epsilon'=2,295$ ), logam emas (Au) pada ketebalan 50 nm dengan parameter laser He-Ne 632,8 nm dengan dengan konstanta dielektrik  $-9,509 + i1,218$ , polipirol (oksidasi dan reduksi) dan udara ( $n=1,000276$ ).

Pada masing masing lapisan menggunakan parameter indeks bias ( $n$ ) dan indeks absorbansi ( $\kappa$ ). Nilai tersebut dapat menghasilkan nilai konstanta dielektrik bagian riil dan imajiner:

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2 \dots\dots\dots(4)$$

$$\epsilon'' = 2n\kappa \dots\dots\dots(5)$$

dengan  $\epsilon'$  dan  $\epsilon''$  masing masing adalah konstanta dielektrik bagian riil dan imajiner [7].

Nilai indeks bias ( $n$ ) dan indeks absorbansi ( $\kappa$ ) polipirol diperoleh dari hasil eksperimen menggunakan spektroskopi Ellipsometry. Sampel polipirol dipersiapkan dengan polimerisasi elektrokimia oksidatif diatas elektroda emas dengan variasi larutan elektrolit, pengukuran sifat optik ketika polimer secara berurutan dalam keadaan tereduksi dan teroksidasi. [3]

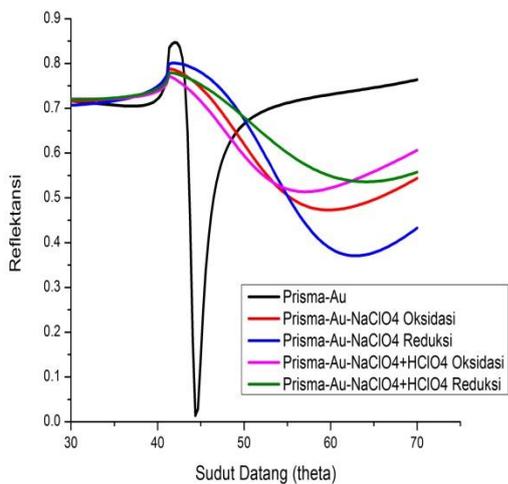
### Hasil dan Pembahasan

Simulasi kurva SPR dimaksudkan untuk mempelajari parameter-parameter yang berpengaruh pada kurva SPR yakni perubahan sudut datang terhadap kurva reflektansi. Simulasi kurva SPR menggunakan program *Winspill* 3.02 dengan memasukkan parameter-parameter lapisan prisma menggunakan Konfigurasi Kretschmann, diperoleh data sudut dan reflektansi, yang selanjutnya di input lagi kedalam software *OriginPro* 8.1 untuk melihat pergeseran kurva SPR dengan sistem prisma/Ag/Udara dan prisma/Ag/polipirol/Udara. Gambar 3. memperlihatkan Kurva SPR dengan dan tanpa lapisan polipirol film (Ppy). Parameter simulasi yang digunakan masing masing ditunjukkan pada Tabel 2 dan 3 berikut ini.

Tabel 2. Nilai  $n$ ,  $\epsilon'$ ,  $\kappa$  and  $\epsilon''$  film polipirol dengan ketebalan yang diperoleh dari eksperimen ellipsometri [3].

Larutan Elektrolit	n	$\epsilon'$	$\kappa$	$\epsilon''$	$\tau$ (nm)
Prisma	1,515	0	2,295	0	0
Gold (Au)	0,197	-9,509	3,090	1,218	50
Netral NaClO <sub>4</sub> (Oksidasi)	1,45	2,0241	0,28	0,812	54
Netral NaClO <sub>4</sub> (Reduksi)	1,60	2,5159	0,21	0,672	47
Asam NaClO <sub>4</sub> +HClO <sub>4</sub> (Oksidasi)	1,26	1,5435	0,21	0,5292	84
Asam NaClO <sub>4</sub> +HClO <sub>4</sub> (Reduksi)	1,43	1,972	0,27	0,7722	74
Udara	1,000 276	0	1,000 553	0	0

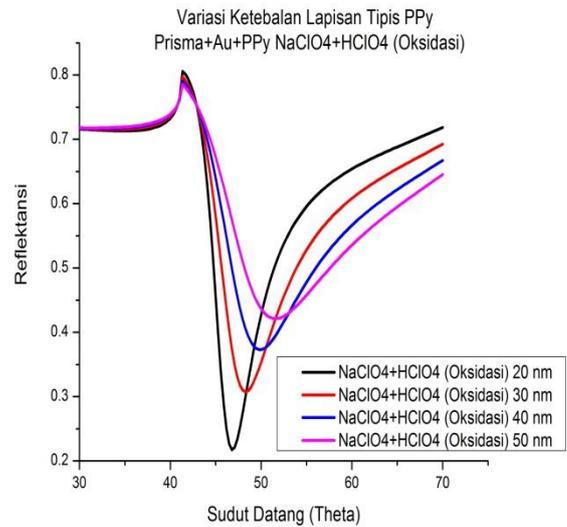
Kurva SPR diperoleh dengan menggunakan prisma halfcylinder, tipe BK7 dengan indeks bias 1,51509, logam emas dengan ketebalan 50 nm menggunakan parameter laser He-Ne 632,8 nm dengan dengan konstanta dielektrik  $-9,509 + i1,218$  dan ketebalan polipirol sesuai dengan hasil eksperimen ellipsometri [3] seperti pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva SPR dengan ketebalan lapisan Au tetap (50 nm) dan polipirol dengan larutan elektrolit netral ( $\text{NaClO}_4$ ) dan asam ( $\text{NaClO}_4+\text{HClO}_4$ ), masing-masing dalam keadaan teroksidasi dan reduksi.

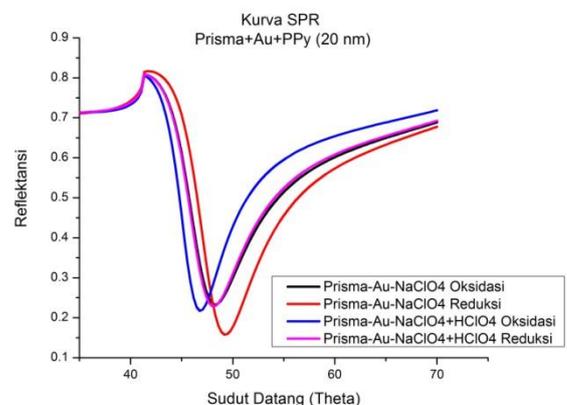
Pada Gambar 3 menunjukkan kurva SPR dengan lapisan Au tetap (50 nm) dan penambahan material dielektrik yaitu polipirol diatas lapisan Au dengan larutan elektrolit netral ( $\text{NaClO}_4$ ) dan asam ( $\text{NaClO}_4+\text{HClO}_4$ ) dan ketebalannya masing-masing serta dalam kondisi teroksidasi dan reduksi. Sudut SPR dengan lapisan Prisma/Au/Udara yaitu  $44,42^\circ$  dengan besar reflektansinya ( $R$ ) yaitu 0,0151 mengalami pergeseran setelah di tambahkan lapisan polipirol dengan larutan elektrolit netral  $\text{NaClO}_4$  ( $\tau=54$  nm) dan asam  $\text{NaClO}_4+\text{HClO}_4$  ( $\tau=84$  nm), dalam keadaan teroksidasi masing-masing yaitu 15,57 ( $R=0,47$ ) dan 12,63 ( $R=0,51$ ). Sedangkan pergeseran sudut SPR untuk polipirol dengan larutan elektrolit netral  $\text{NaClO}_4$  ( $\tau=47$  nm) dan asam  $\text{NaClO}_4+\text{HClO}_4$  ( $\tau=74$  nm) dalam keadaan tereduksi masing-masing yaitu 18,682 ( $R=0,37$ ) dan 19,94 ( $R=0,53$ ). Pergeseran sudut SPR yang lebih kecil yaitu pada lapisan polipirol dengan larutan elektrolit asam  $\text{NaClO}_4+\text{HClO}_4$  dalam keadaan teroksidasi yaitu 12,63. Hal ini terjadi karena adanya perubahan konfigurasi sistem yakni penambahan lapisan tipis dielektrik yaitu film polipirol dengan nilai bagian riil konstanta dielektrik yang berbeda-beda.

Sedangkan pergeseran kurva reflektansi berkaitan dengan ketebalan dan perubahan bagian riil konstanta dielektrik ( $\epsilon'$ ).



Gambar 4. Kurva SPR dengan ketebalan lapisan Au tetap (50 nm) dan variasi ketebalan polipirol.

Ketebalan lapisan tipis mempengaruhi nilai reflektansi. Ketebalan optimum terjadi jika nilai reflektansi mendekati nol. Pada pengamatan mengenai SPR dapat dikontrol ketebalan lapisan dielektrik sehingga lebih optimum. Pada Gambar 4. dapat dilihat bahwa ketebalan dari salah satu film polipirol dengan larutan elektrolit berupa asam teroksidasi antara 20 nm – 50 nm. Kurva SPR tersebut menunjukkan bahwa lapisan polipirol paling optimum adalah 20 nm dengan nilai reflektansi yaitu 0,217.



Gambar 5. Kurva SPR dengan ketebalan lapisan Au tetap (50 nm) dan ketebalan polipirol tetap (20 nm).

Pada Gambar 5 menunjukkan kurva SPR ketebalan polipirol tetap (20 nm) dengan variasi larutan elektrolit masing masing dalam keadaan teroksidasi dan reduksi. Pada kurva SPR dapat dilihat bahwa nilai reflektansi yang paling optimum dan pergeseran yang paling besar terdapat pada polipirol dengan larutan elektrolit netral dalam keadaan tereduksi yaitu 0,157 dan 49,32<sup>0</sup>. Sedangkan pada polipirol dengan larutan asam (NaClO<sub>4</sub>+HClO<sub>4</sub>) dalam keadaan teroksidasi menunjukkan kurva reflektansi yang lebih tajam dan lebar kurva lebih kecil dibandingkan dengan larutan elektrolit netral dalam keadaan tereduksi dengan sudut SPR 46,81<sup>0</sup> dengan nilai reflektansi yaitu 0,2166 . Semakin kecil *dip* pada kurva SPR, maka akan diperoleh kurva SPR yang semakin dalam dan tajam dengan nilai  $\epsilon''$  yang semakin kecil dan begitu juga sebaliknya, sehingga dapat disimpulkan bahwa kedalaman dan ketajaman kurva SPR juga berkaitan dengan serapan material dan bagian imajiner konstanta dielektrik material.

## Kesimpulan

Kajian fenomena SPR pada film polipirol dalam kondisi oksidasi dan reduksi telah dilakukan dengan system 4 layer yaitu Prisma/Au/Polipirol/Udara dengan konfigurasi Kretschmann termodifikasi. Simulasi dilakukan dengan program Winspill 3.02 dengan panjang gelombang laser yang digunakan 632,8 nm. Dari hasil simulasi diperoleh bahwa untuk memperoleh hasil yang optimum dapat dilakukan dengan memvariasikan ketebalan polipirol sehingga berpengaruh pada pergeseran kurva reflektansi. Polipirol dengan larutan elektrolit netral dan asam yang masing-masing dalam keadaan oksidasi dan reduksi berkaitan dengan serapan material, indeks bias dan konstanta dielektrik kompleks lapisan tipis polipirol sehingga mempengaruhi pergeseran sudut dan ketajaman kurva SPR.

## Referensi

[1] Rhodes, C., Franzen, S., Maria, J.P., Losego, M., Leonard, D.N., Laughlin, B., Duscher, G. dan Weibel, S., 2006, Surface Plasmon Resonance in

Conducting Metal Oxides, *J. Appl. Phys.*, 100, 054905

- [2] Spain E, Keyes T.E., dan Forster R.J., 2013, Polypyrrole–gold Nanoparticle Composites for Highly Sensitive DNA Detection. *Electrochimica Acta*, 102–109.
- [3] Kim, D., Lee, D., dan Paik, W. k., 1996, Polypyrrole Film Studied by Three Parameter Ellipsometry, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 17, 8, 707-712
- [4] Green, R.J., Ruchard, A.F., Kevin, M.S., Martyn, C.D., Clive, J.R., dan Saul, J.B.T., 2000, Surface Plasmon Resonance Analysis of Dynamic Biological Interactions with Biomaterials. *Biomaterials* 21, pp. 1823-1835
- [5] Schothelm, T. A., dan Reynold, J. R., *Handbook of Conjugate Polymers: Conjugate Polymer Processing and Application, Thrid Edition, Vol 1*, CRC Press, Boca Raton.
- [6] Cascales, J. J. L., Fernáandez, A. J., dan Otero, T. F., 2003, Characterization of the Reduced and Oxidized Polypyrrole/Water Interface: A Molecular Dynamics Simulation Study, *J. Phys. Chem. B*, 107, 9339-934.
- [7] Maier, S.A., Plasmonics: Fundamentals and Applications, 2007, United Kingdom: Springer Science+Business Media LLC.