

METODE-METODE DIFRAKSI SINAR-X UNTUK KRISTALLOGRAFI



| | |
|----------------|-----------------|
| NO. SURAT | 3-12-1998 |
| NO. DAFTAR | H |
| KOLEKSI | K |
| NO. INVENTARIS | 1110/K/98-142/2 |
| WILAYAH | S/10.03.1998 |

Oleh

Dra. Ratnawulan, MSi

Drs. Ibnu Suud, MPd

JURUSAN PENDIDIKAN FISIKA

FAKULTAS PENDIDIKAN DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

INSTITUT KEGURUAN DAN ILMU PENDIDIKAN PADANG

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah kami panjatkan kehadiran Allah Yang Maha Kuasa, karena berkat Ridho-Nya jualan kami dapat merampungkan buku ini yang diberi judul "METODE-METODE DIFRAKSI SINAR-X UNTUK KRISTAL-LOGRAFI". Diharapkan buku ini dapat digunakan sebagai buku penunjang dalam matakuliah "Fisika Kristalografi" di Jurusan Pendidikan Fisika FPMIPA IKIP Padang.

Kristalografi adalah ilmu mempelajari tentang struktur dan sifat-sifat kristal. Secara garis besar buku ini berisikan metode-metode difraksi sinar-X yang lazim digunakan dalam bidang kristalografi. Metode ini bertujuan untuk menentukan parameter-parameter kisi, jenis kisi, sistem kristal dan grup ruang sehingga bisa menjelaskan struktur dan sifat-sifat kristal.

BAB I dari buku ini memberikan gambaran umum tentang metoda-metode difraksi sinar-X berdasarkan radiasi dan sampel yang digunakan. BAB II membahas metoda kristal berputar dengan sampel kristal tunggal. Pembahasan difokuskan pada cara pengindeksan baik secara grafik maupun secara analitik. Selanjutnya dibahas cara penafsiran dari grup ruang dan parameter-parameter kisi dari suatu kristal tersebut. BAB III membahas tentang metoda Weissenberg dan aplikasinya pada pengindeksan suatu kristal. BAB IV membahas tentang metode yang digunakan untuk sampel berupa serbuk kristal (kristalit). Pembahasan dilengkapi dengan contoh analisis terhadap struktur kristal yang telah diambil fotonya dengan metode serbuk.

Dalam penyusunan buku ini, kami telah banyak menerima bantuan dari berbagai pihak. Untuk itu, penulis mengucapkan terimakasih atas bantuan yang telah diberikan. Kami menyadari bahwa buku ini masih terdapat kekurangan di sana-sini. Kritik dan saran dari pembaca sekalian akan kami terima dengan hati terbuka demi kesempurnaan buku ini. Semoga buku ini ada manfaatnya.

Padang, November 1998

Penulis

DAFTAR ISI

| | |
|--|-----------|
| KATA PENGANTAR | Hal. i |
| DAFTAR ISI | ii |
| BAB I. PENDAHULUAN | 1 |
| BAB II. METODE KRISTAL BERPUTAR | |
| 2.1. Fotogaf Kristal Berputar | 7 |
| 2.2. Kisi Balik | 8 |
| 2.3. Pengindeksan Pada Fotogaf Kristal Berputar | 13 |
| 2.4. Keterbatasan pada Fotogaf kristal berputar | 18 |
| BAB III. METODA WEISSENBERG | |
| 3.1. Fotogaf Weissenberg | 21 |
| 3.2. Metode Weissenberg sinar-normal | 23 |
| 3.2.1 Proyeksi lapisan ke-nol pada metode Weissenberg sinar-normal | 23 |
| 3.2.2 Proyeksi lapisan ke-n pada metode Weissenberg sinar-normal | 26 |
| 3.2.3. Proyeksi dari barisan-barisan kisi Balik pada fotogaf Weisenberg sinar-normal | 32 |
| 3.2.4. Transformasi dari koordinat refleksi ke koordinat silinder pada metode Weissenberg sinar-normal. | 36 |
| 3.3. Metode Weissenberg Ekui-Inklinasi | 39 |
| 3.3.1. Proyeksi lapisan ke-n pada metode Weissenberg ekui-inklinasi. | 40 |
| 3.3.2. Proyeksi dari barisan-barisan kisi Balik pada fotogaf Weisenberg ekui-inklinasi | 44 |

| | |
|--|----|
| 3.3.3 Transformasi dari koordinat refleksi ke koordinat silinder pada metode Weissenberg ekui-inklinasi. | 48 |
| 3.4. Penentuan grup ruang dari kristal | 50 |
| 3.5. Penentuan parameter a -parameter kisi | 52 |

BAB IV. METODE SERBUK

| | |
|--|----|
| 4.1. Fotograf Serbuk. | 53 |
| 4.2. Pengukuran Sudut Bragg dan Jarak Antar Bidang | 57 |
| 4.3. Penentuan Parameter-Parameter Kisi | 64 |
| 4.4. Pengindeksan pada Metoda Serbuk. | 67 |
| 4.4.1. Pengindeksan Secara Analitik | 68 |
| 4.4.2. Pengindeksan Secara Grafik. | 73 |

DAFTAR PUSTAKA

BAB I

PENDAHULUAN

Sifat-sifat suatu bahan ditentukan oleh struktur internal bahan tersebut. Hal ini melibatkan atom-atom dan cara-cara atom tersebut berikatan dengan atom tersebut dalam kristal, molekul atau struktur mikro lainnya. Dalam semua zat padat atom-atom disatukan bersama oleh suatu ikatan, dan ikatan inilah yang memberikan kekuatan, sifat-sifat termal dan kelistrikan pada zat padat tersebut. Misalkan ikatan yang kuat akan menyebabkan suhu lebur yang tinggi, modulus kelentingan yang besar, jarak antar atom pendek dan koefisien muai yang rendah, mobilitas elektron valensi dalam ikatan akan menentukan sifat hantaran listrik dan hantaran kalor suatu bahan. Demikian pula dengan sifat optiknya seperti misalnya sifat tak tembus cahaya pada logam.

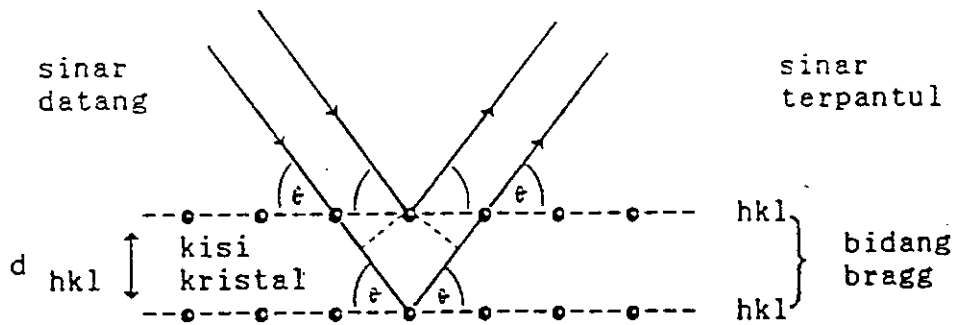
Pada dasarnya kebanyakan zat padat berbentuk kristal, dimana atom, ion, atau molekul-molekul penyusunnya tersusun secara teratur dalam pola tiga dimensi dan pola-pola ini berulang dengan teratur dalam rentang yang panjang. Pada beberapa zat seperti kaca, kebanyakan plastik, dan beberapa logam, partikelnya penyusunannya tidak memiliki pola susunan tertentu dan tegas seperti pada kristal. Bentuk susunan seperti ini dinamakan amorf.

Struktur suatu kristal pada mulanya diprediksi berdasarkan grup ruangnya. Grup ruang adalah suatu grup simetri dari pola kristal tiga dimensi (Ladd and Palmer, 1977). Penyelidikan tentang struktur kristal berdasarkan grup ruangnya

telah dimulai sejak awal abad-19 yaitu dengan dipublikasikannya 230 grup ruang oleh Federov, Schoenflies, dan Barlow (Nuffield, 1966). Semenjak itu, penentuan struktur kristal selalu didasarkan pada grup ruangnya. Para ilmuwan membagi struktur kristal menjadi model-model tiga dimensi ditinjau dari kepadatan atom. Model-model ini digunakan untuk menduga grup ruang suatu kristal. Namun, penyelidikan pada saat itu kurang mendapatkan perhatian karena belum ada cara untuk menguji teori tentang atom-atom pada struktur kristal tersusun dengan pola-pola yang diprediksi oleh teori grup ruang.

Pada tahun 1912, Laue menemukan gejala difraksi sinar-X pada bahan kristal (Nuffield, 1966). Menurut Laue jika asumsi mengenai kristal yang merupakan kelompok atom yang berulang dengan periodisitas yang teratur dalam tiga dimensi adalah benar, maka kristal akan bertindak sebagai kisi difraksi tiga dimensi untuk penetrasi sinar-X. Jika sinar-X dikenakan kepada kumpulan atom-atom tersebut, maka gejala yang tampak dari asumsi ini adalah difraksi yang ditandai dengan penghitaman kertas film.

Semenjak Laue menemukan gejala difraksi sinar-X pada bahan kristal, penelitian tentang struktur kristal mulai berkembang. Penemuan Laue ini kemudian dianalisa oleh Bragg (seorang ilmuwan Inggris) dan kemudian mengemukakan syarat-syarat difraksi dalam bentuk matematika yang sangat sederhana. Bragg menunjukkan bahwa atom-atom dalam kristal yang tersusun sebidang dapat dianggap sebagai bidang pemantul (hkl) terhadap sinar-X. Bidang ini disebut bidang Bragg dan skemanya ditunjukkan pada Gambar 1.1.



Gambar. 1.1. Skema Difraksi sinar-X pada kisi kristal

Sinar-X yang dipantulkan oleh bidang-bidang Bragg akan berinterferensi konstruktif (saling menguatkan) jika beda lintasan dari kedua berkas termaksud sama dengan kelipatan bulat dari panjang gelombang sinar-X. Sinar-X yang dipantulkan oleh bidang (hkl) dalam kristal inilah yang terekam sebagai penghitaman kertas film. Dari bintik yang terekam pada film dapat diperoleh arah-arah, dimana syarat hukum Bragg terpenuhi, yaitu : $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$ dimana n adalah orde pemantulan, λ adalah panjang gelombang sinar datang, d_{hkl} adalah jarak antar bidang hkl dan θ adalah sudut Bragg.

Dalam difraksi sinar-X dikenal beberapa metoda yang dipakai untuk menentukan struktur kristal. Metode-metode ini dikelompokkan atas radiasi yang digunakan apakah sinar putih atau monokromatik. Metode Laue menggunakan radiasi sinar putih sebagai sumber sedangkan metode kristal berputar, metode Weissenberg dan metode serbuk (powder) menggunakan radiasi monokromatik.

Metode Laue adalah metode difraksi sinar-X menggunakan aparatus yang sederhana dengan sampel berupa kristal tunggal yang berada dalam keadaan diam. Kristal tunggal ialah kristal yang mempunyai orientasi sumbu yang secara ideal berarah ke satu arah yang sama pada semua bagiannya, sehingga keteraturannya dikatakan sempurna. Kristal yang dipilih sebagai sampel dalam eksperimen pertama pada percobaan Laue adalah kristal copper sulfat. Kristal ini ditempatkan sejajar dengan berkas sinar-X. Sebuah pelat fotografik digunakan untuk merekam efek difraksi sinar-X yang terjadi pada kristal. Usaha pertama tidak sukses karena pelat tidak tepat posisinya. Namun ketika pelat fotografiki ditempatkan dibelakang kristal dan tegak lurus berkas sinar-X sebuah pola bintang-bintang difraksi terekam pada pelat fotografik.

Salah satu kelemahan metode Laue ialah bintang-bintang difraksi yang terekam pada pelat fotografik sering berimpit satu sama lain untuk orde yang berbeda. Sebagai contoh refleksi 100, 200, 300, ..., semua berimpit karena bidang-bidang yang berhubungan (100), (200), (300), adalah paralel sehingga sukar membedakan bidang-bidang mana yang merefleksikan bintang tersebut pada pelat fotografik. Kelemahan lain dari metode Laue adalah posisi dari noda-noda Laue tidak akan berubah dengan merubah jarak bidang. Akibatnya dua kristal yang mempunyai struktur dan orientasi yang sama, tetapi berbeda parameter kisinya akan menghasilkan pola Laue yang identik (Cullity, 1959).

Metode kristal berputar dan metode Weissenberg menggunakan kristal tunggal sebagai sampel dan kristal tersebut dirotasikan disekitar sumbu yang

ditentukan terhadap sinar datang. Perbedaan metoda kristal berputar dengan metode Weissenberg ialah pada metode kristal berputar film fotografik berada dalam keadaan diam sedangkan pada metode Weissenberg pelat fotografik digerakkan sinkron dengan rotasi kristal. Bintik-bintik yang terekam pada film fotografik digunakan untuk menganalisis struktur dari kristal.

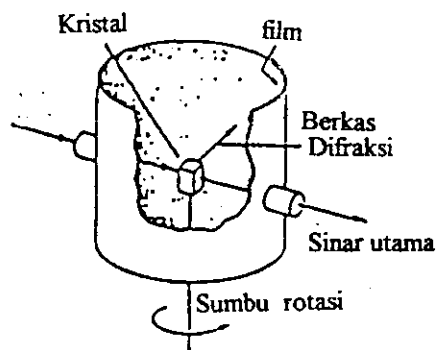
Dari banyak metode-metode difraksi sinar-X, metode serbuk (powder) paling lazim digunakan karena tidak rumit dan mudah dalam interpretasi. Metode serbuk menggunakan serbuk (polikristal) sebagai sampel. Serbuk (polikristal) adalah kumpulan kristalit (kristal tunggal dalam ukuran kecil berdiameter $\approx 0,1$ mm) yang membentuk benda padat. Dalam tulisan ini pembahasan difokuskan pada tiga metode, yakni : metode kristal berputar, metode Weissenberg dan metode serbuk.

BAB II

METODE KRISTAL BERPUTAR

2.1. Fotograf Kristal Berputar

Skema dari fatograf kristal berputar dapat dilihat pada Gambar 2.1. Kristal tunggal (kira-kira berdiameter 2 mm) diletakkan pada ujung sumbu vertikal yang berputar. Suatu berkas sinar-X yang *monokromatik* dijatuhkan pada kristal yang berputar tersebut. Berkas sinar-X yang terekam sebagai penghitaman kertas film memenuhi syarat hukum Bragg, yaitu $\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$. Perputaran kristal menyebabkan perubahan sudut 2θ terhadap sumbu putar yang berarti perubahan posisi berbagai bidang atom untuk dapat memenuhi syarat refleksi Bragg.



Gambar 2.1. Fotograf dari metode kristal berputar

Berkas sinar-X yang direfleksikan oleh semua bidang kristal yang letaknya sejajar dengan sumbu rotasi akan memberikan bintik-bintik hitam yang terletak pada bidang horizontal. Bidang horizontal adalah bidang yang tegak lurus terhadap sumbu putar dan untuk bidang-bidang kristal yang tidak sejajar dengan sumbu

putar akan memberikan bintik-bintik yang letaknya dibawah dan diatas bidang horizontal tersebut.

2.2. Kisi Balik

Kisi balik yaitu sebuah metode proyeksi yang dikembangkan untuk mempermudah interpretasi pada metode-metode difraksi sinar-X. Metode proyeksi ini diperoleh dengan memperhitungkan jarak dari bidang refleksi maupun hubungan angular diantara bidang-bidang yang tegak lurus dengan bidang refleksi itu (Nuffield, 1966). Pada proyeksi ini titik-titik (hkl) dari setiap bidang dari kisi real diproyeksikan tegak lurus dimana jaraknya dihubungkan secara balik terhadap jarak bidang dari kisi real. Kumpulan dari titik tersebut berada dalam susunan kisi tiga dimensi yang dinamakan kisi balik. Jadi, setiap titik (hkl) dalam ruang balik terkait dengan perangkat bidang (hkl) dalam ruang real.

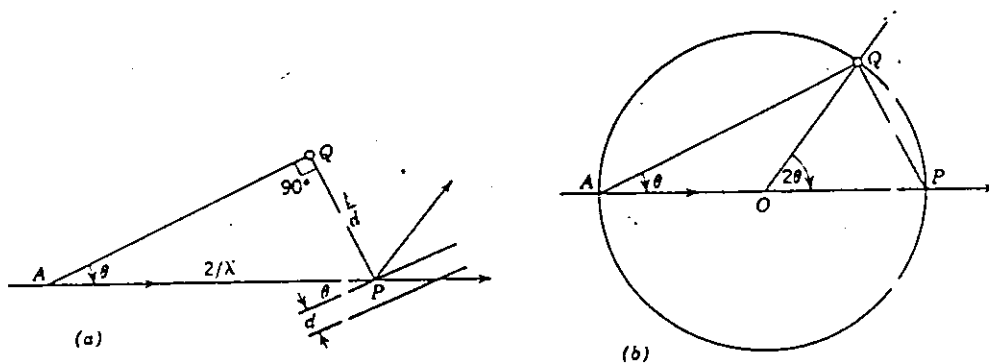
Kisi real dan balik mempunyai simetri yang sama, tetapi mempunyai hubungan inversi terhadap satu sama lain. Konstanta kisi real dinyatakan dengan simbol seperti : a, b, c, untuk parameter-parameter kisi real, α , β , γ untuk sudut antar kisi, dan d untuk jarak antar bidang real. Sedangkan konstanta kisi balik biasanya ditandai dengan simbol bintang seperti : a*, b*, c* untuk parameter-parameter kisi balik α^* , β^* , γ^* untuk sudut antar kisi balik, dan d* untuk jarak antar bidang balik. Adapun hubungan antara kisi balik dengan kisi real dirangkum pada Tabel 2.1. Hubungan ini memperlihatkan bila kaitan antara parameter-parameter berikut :

Tabel 2.1. Hubungan antara kisi balik dan kisi real dari berbagai sistem kristal.

$$\begin{aligned}
 V &= abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \\
 V^* &= a^* b^* c^* (1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*)^{1/2} \\
 V V^* &= 1 \\
 a^* &= \frac{bc \sin \alpha}{V}; \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V} \\
 a &= \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*}; \quad b = \frac{a^* c^* \sin \beta^*}{V^*}; \quad c = \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*} \\
 \sin \alpha &= \frac{V^*}{a^* b^* c^* \sin \beta^* \sin \gamma^*}; \quad \sin \alpha^* = \frac{V}{abc \sin \beta \sin \gamma} \\
 \sin \beta &= \frac{V^*}{a^* b^* c^* \sin \alpha^* \sin \gamma^*}; \quad \sin \beta^* = \frac{V}{abc \sin \alpha \sin \gamma} \\
 \sin \gamma &= \frac{V^*}{a^* b^* c^* \sin \alpha^* \sin \beta^*}; \quad \sin \gamma^* = \frac{V}{abc \sin \alpha \sin \beta}
 \end{aligned}$$

(Hendri, dkk., 1961)

Pengindeksan kisi balik dapat dilakukan dengan merotasikan setiap titik kisi resiprok terhadap sumbu rotasi memotong bola refleksi (bola Ewald). Bola refleksi atau bola Ewald adalah sebuah konstruksi geometri dari fotograf difraksi sinar-X untuk mempermudah interpretasi dari kisi resiprok (Nuffield, 1966). Indeks dari kisi balik ditentukan berdasarkan arah refleksi sinar-X. Konstruksi dari bola Ewald diperlihatkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Konstruksi bola refleksi atau bola Ewald (Nuffield, 1966)

Gambar 2.2 (a) menunjukkan sekumpulan bidang kisi real dengan jarak antar bidang d , dinklinasi terhadap arah berkas sinar-X pada sudut Bragg θ . garis PQ dikonstruksi dengan panjang $1/d$ dan tegak lurus terhadap bidang. Kemudian titik Q diambil sebagai titik balik yang berhubungan dengan titik P sebagai titik asal dari kisi balik. Garis AQ dikonstruksi tegak lurus terhadap garis PQ dan paralel terhadap bidang refleksi. Kemudian sudut PAQ sama dengan θ dan bila bidang tersebut merefleksikan sinar-X yang mempunyai panjang gelombang λ , hukum Bragg menjadi (orde refleksi dimasukkan pada nilai d):

$$\frac{1}{d_{\text{nyata}}} \sin \theta = \frac{2}{\lambda} \quad (2-1)$$

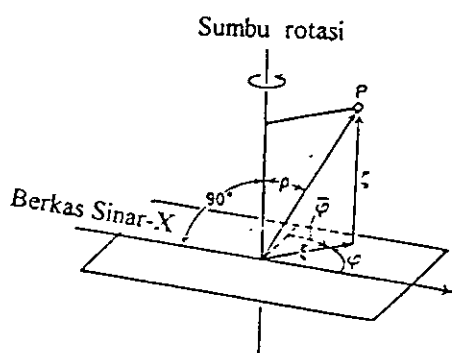
Gambar 2.2(b) menunjukkan hubungan pusat bola dengan sebuah titik balik pada permukaan bola, membuat sudut 2θ dengan berkas sinar-X dan memberikan arah dari sinar refleksi. Proses refleksi sekarang dapat dilukiskan dalam bentuk kisi balik. Pada saat dimana titik balik melalui permukaan bola refleksi akibat rotasi dari kristal, bidang-bidang yang berhubungan dari kisi real memenuhi syarat Bragg, dan berkas sinar-X yang direfleksikan keluar dari O ke arah titik balik. Dengan kata lain hukum Bragg akan dipenuhi jika titik balik berada pada permukaan dari bola dan bidang-bidang yang berhubungan dengan titik ini merupakan posisi refleksi. Bola ini dikenal sebagai bola refleksi.

Kisi balik dilukiskan sebagai sebuah deret dari lapisan-lapisan yang tegak lurus terhadap sumbu rotasi dan ditempatkan pada interval yang sama sepanjang sumbu rotasi itu. Sebagai contoh, lapisan $0kl^*$, $1kl^*$ dan $2kl^*$ adalah tegak lurus

terhadap sumbu-a dan ditempatkan pada interval $1/a$. Lapisan $h0l^*$, $h1l^*$, dan $h2l^*$ adalah tegak lurus terhadap sumbu-b dan ditempatkan pada interval $1/b$ dan lapisan $hk0^*$, $hk1^*$ dan $hk2^*$ adalah tegak lurus dengan sumbu-c dengan interval $1/c$.

Jika kristal dirotasikan sekitar sumbu c, dan dipilih hanya untuk merekam lapisan nol diatas film, maka setiap bintik pada film akan menghasilkan indeks jenis $hk0$. Jika hanya lapisan pertama yang direkam, maka setiap bintik pada film akan menghasilkan indeks jenis $hk1$, dan seterusnya. Harga h dan k yang belum diketahui dapat di indeks dari titik-titik yang menyebar diatas film.

Kedudukan dari titik-titik balik secara praktis dapat ditentukan dengan menggunakan koordinat silinder. Untuk tujuan ini, vektor kisi balik d_{hkl}^* diuraikan dalam dua komponen paralel dan tegak lurus terhadap sumbu rotasi kristal dimana ζ (zeta) melambangkan vektor posisi kisi balik paralel dengan sumbu rotasi kristal ξ (xi) melambangkan vektor posisi tegak lurus dengan sumbu rotasi kristal. Kedua vektor ξ dan ζ terletak pada sebuah bidang membuat sudut φ terhadap bidang berkas sinar-X. Kedudukan suatu titik P pada Gambar 2.3 merepresentasikan ketiga besaran yakni vektor posisi ξ , ζ dan sudut φ .



Gambar 2.3. Vektor posisi kisi balik (Buerger, 1942)

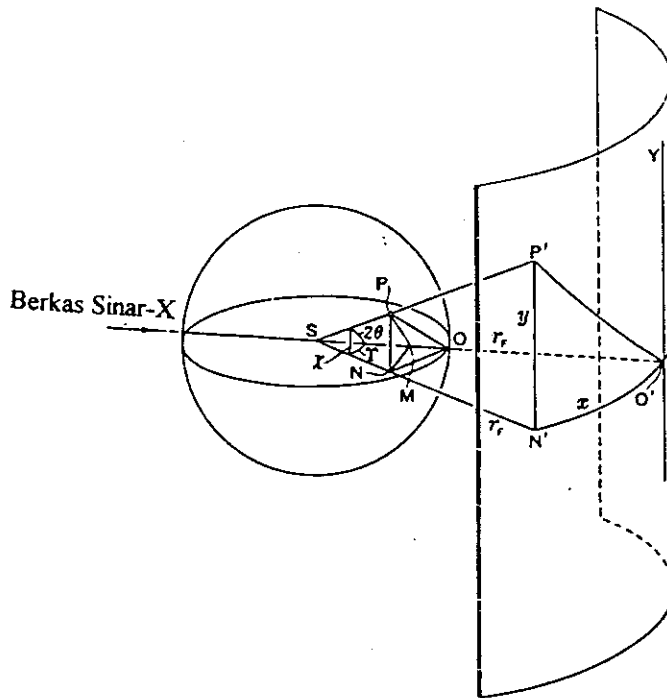
Hubungan d^*_{hkl} , ξ dan ζ secara vektor dapat ditulis:

$$\vec{d}^*_{hkl} = \vec{\xi} - \vec{\zeta} \quad (2-2)$$

dengan panjang absolut

$$(d^*_{hkl})^2 = \xi^2 - \zeta^2 \quad (2-3)$$

Dalam koordinat silinder kisi balik, arah sinar yang direfleksikan oleh bidang kristal dapat dilukiskan dalam bentuk sudut azimuth γ dan sudut inklinasi χ seperti diperlihatkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Hubungan trigonometri antara vektor-vektor posisi balik (Buerger, 1942)

Hubungan trigonometri antara vektor posisi kisi balik sejajar sumbu rotasi ζ dan sudut inklinasi χ dapat ditulis

$$\sin \chi = \zeta \quad (2-4)$$

Sedangkan hubungan antara vektor posisi kisi balik ξ dengan sudut azimuth γ dapat ditulis

$$\xi^2 = 1^2 + \left(\sqrt{1-\zeta^2}\right)^2 - 2.1\sqrt{1-\zeta^2} \cos \gamma \quad (2-5)$$

dimana 1 (satu satuan) merupakan jari-jari dari bola refleksi. Dalam koordinat silinder dua dimensi (polar), kedudukan setiap titik dapat dinyatakan dalam besaran ξ dan φ .

2.3. Pengindeksan Pada Fotograf Kristal Berputar

Pengindeksan pada fotograf kristal berputar ekuivalen dengan pemberian bilangan h,k dan l terhadap titik kisi balik pada setiap refleksi yang terekam pada film. Masalah pengindeksan pada dasarnya merupakan salah satu dari bentuk transformasi dari koordinat kisi balik silinder ζ dan ξ ke koordinat kisi balik h^* , k^* dan l^* . Supaya transformasi ini dapat dilakukan pengetahuan dari simetri adalah penting untuk menentukan arah mana kristal harus dirotasikan sehingga vektor unit dari kisi real dapat diketahui. Jika vektor unit dari kisi real diketahui, maka dimensi dari unit sel yaitu a^* , b^* dan c^* dapat dihitung.

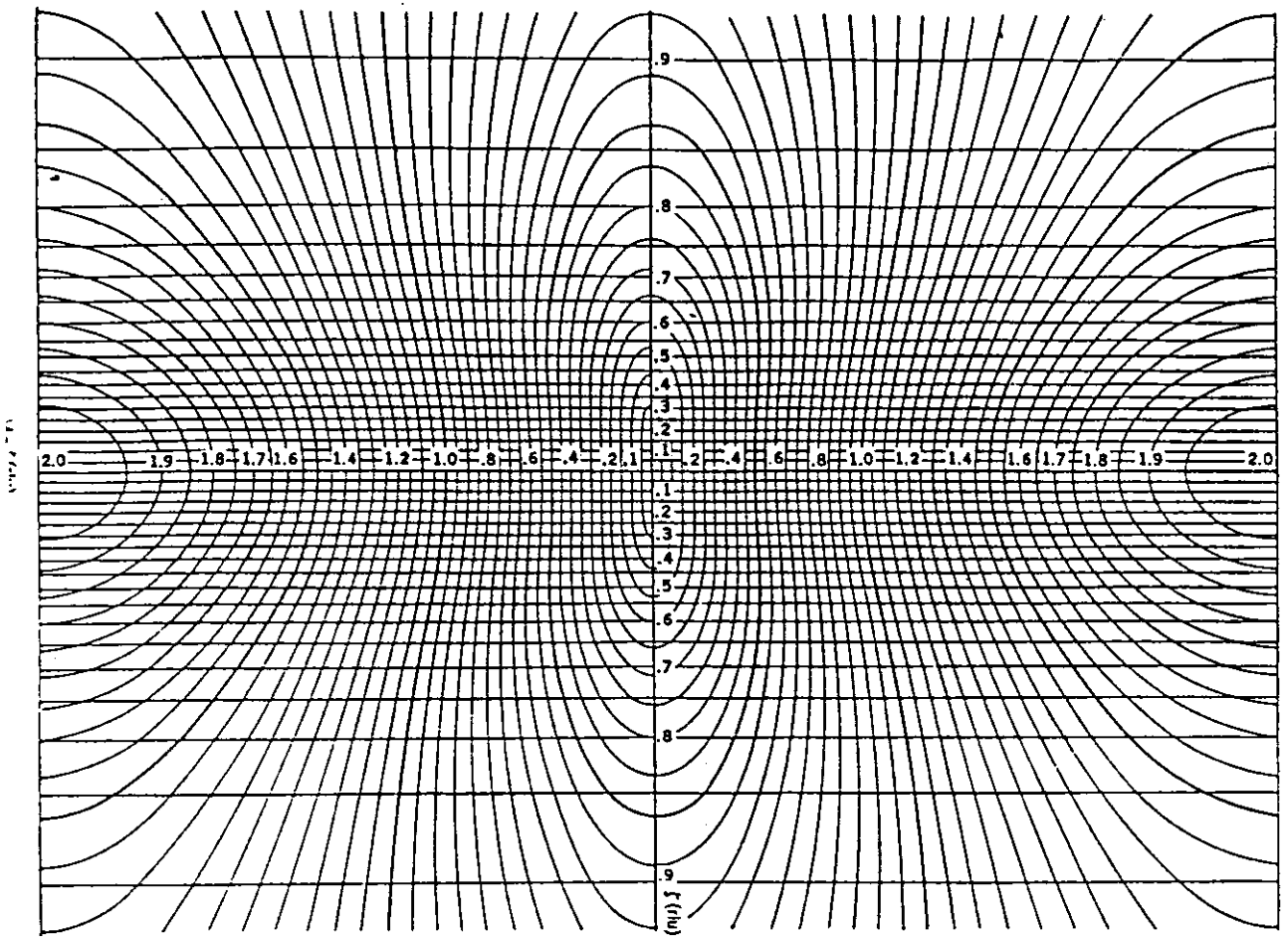
Ada dua prosedur yang tersedia untuk mengindeks kisi balik suatu sistem kristal, yaitu :

1. Kisi balik digambar pada kertas grafik dan titik $(hkl)^*$ yang berhubungan dengan koordinat silinder ζ dan ξ setiap noda ditentukan secara grafik.
2. Koordinat silinder ζ dan ξ setiap kisi resiprok dapat dihitung dan dibandingkan dengan daftar koordinat ζ dan ξ setiap noda pada film. Dengan cara ini setiap noda pada film diidentifikasi dengan sebuah titik kisi balik dengan indeks $(hkl)^*$ sehingga didapatkan indeks refleksi hkl .

2.3.1 Pengindeksan Secara Grafik

Untuk menghitung koordinat silinder ζ dan ξ , Bernal dikutip Bueger (1942) memperkenalkan sebuah chart yang menggambarkan solusi dari pers. 2.5 dalam bentuk grafik. Gambar 2.5 memperlihatkan sebuah chart untuk sebuah film berbentuk silinder yang berjari-jari 28,65 mm. Garis vertikal pada chart adalah garis dari konstanta ζ dengan interval 0,05 satuan kisi balik (r_{lu}) diukur sepanjang horizontal. Kurva merepresentasikan nilai konstan dari ξ untuk sebuah rentangan dari nilai ζ . Secara praktis chart digunakan sebagai pelapis transparan dalam film yang disinari yang digunakan pengamat untuk membaca nilai ζ dan ξ secara langsung untuk setiap refleksi.

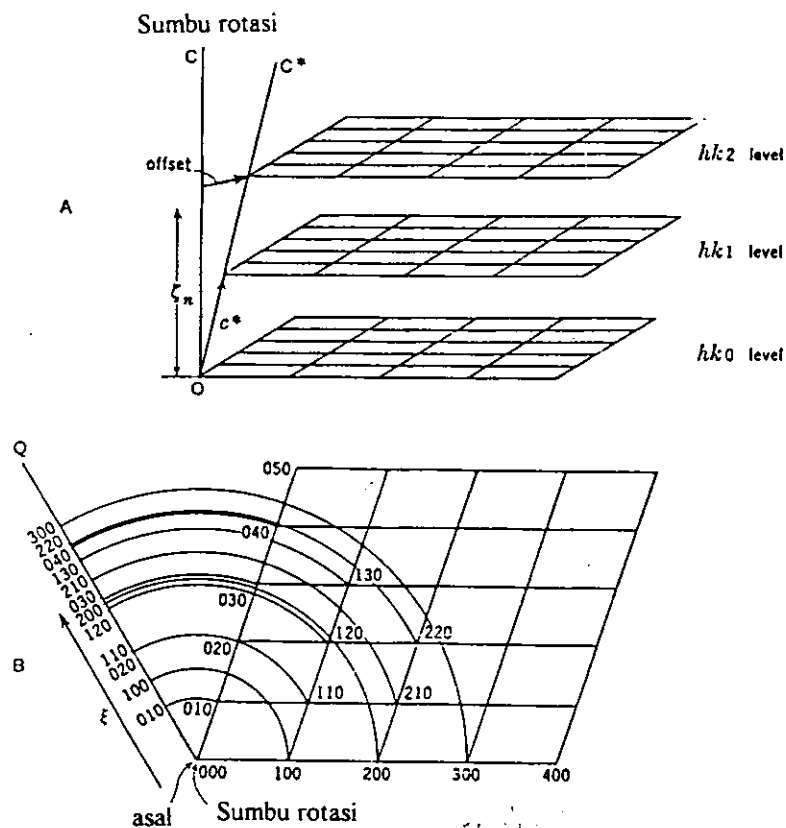
Jika sebuah kristal dirotasikan sekitar sumbu-c seperti diperlihatkan Gambar 2.6(a), maka semua titik pada lapisan ke nol dari kisi balik dapat diberi indeks $[hk0]^*$. Sedangkan semua titik pada lapisan ke-1 dapat diberi indeks $[hkl]^*$, dan seterusnya. Secara umum, semua titik pada lapisan ke-n diberi indeks $[hkn]^*$. Pengindeksan ke-n ini ditentukan berdasarkan koordinat silinder ζ dari noda.



Gambar 2.5. Chard Bernal untuk film silinder berjari-jari 28,65 mm
(Buerger, 1942)

Penentuan dua koordinat lain yaitu h dan k pada lapisan ke- n secara grafik diilustrasikan pada Gambar 2.6(b). Garis radial tertentu OQ melukiskan nilai ξ untuk setiap bintang yang dibaca dengan bantuan chart Bernal pada lapisan ke- n . Setiap titik kisi balik pada OQ diputar sekitar titik pusat sampai ujungnya berhimpit dengan titik resiprok $[(hk0)]^*$. Bila noda ditemukan, bintang sepanjang sumbu OQ diberi label $hk0$. Lapisan ke- n juga dapat diindeks dengan cara yang sama seperti lapisan ke- n , hanya perbedaannya sumbu resiprok OC^* tidak terletak

pada sudut lapisan. Untuk menghitung kisi balik $(hkn)^*$ lapisan ke- n , pusat koordinat lapisan h dan k digeser kesudut lapisan dan sekaligus berfungsi sebagai titik pusat dari koordinat ξ .



Gambar 2.6.(a) Kristal berotasi sekitar sumbu- c , (b) pengindeksan kisi resiprok secara grafik (Buerger, 1942)

2.3.2. Pengindeksan Secara Analitik

Sebagai pengganti grafik, hubungan pengindeksan setiap bintik pada koordinat silinder ζ dan ξ dengan sebuah titik kisi balik adalah $[(hkn)]^*$. Koordinat silinder ζ dan ξ setiap bintik pada daerah refleksi dapat dihitung berdasarkan dari konstanta-konstanta kisi balik yang diketahui dan nilainya

1110/K/98-m 2 /2)

17

kemudian dibandingkan dengan koordinat ζ dan ξ yang diamati pada bintik-bintik yang diukur pada film. Jika jaringan lapisan mempunyai pusat koordinat berhimpit dengan sumbu rotasi, vektor radial ξ pada lapisan ke-nol dapat dirumuskan sebagai penjumlahan dari vektor-vektor kisi balik yaitu :

$$\xi = ha^* + kb^* \quad (2-6)$$

dengan panjang absolut :

$$\xi = \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} - 2hka^* b^* \cos \gamma^*} \quad (2-7)$$

dimana γ adalah sudut antara vektor ha^* dan kb^* .

Pada kasus yang terdiri dari n lapisan, titik pusat lapisan ke-n, panjang ξ kemudian dapat ditulis :

$$\xi = \left\{ \frac{l^2 c^{*2}}{\sin^2 \gamma^*} (\cos^2 \beta^* - 2 \cos^2 \alpha^* \cos^2 \beta^* \cos^2 \gamma^*) + h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* + 2hka^* b^* \cos \gamma^* \right\}^{1/2} \quad (2-8)$$

Dalam prakteknya metode analitis kurang praktis karena melibatkan banyak perhitungan, tetapi memberikan hasil yang lebih akurat.

2.4. Keterbatasan pada Fotograf kristal berputar

Dalam ruang tiga dimensi diperlukan tiga koordinat bebas ξ , ζ , dan φ untuk menggambarkan kedudukan suatu titik pada film. Dua pertama dari tiga koordinat silinder kisi balik diatas dapat ditentukan setelah ditransformasi dari koordinat film, tetapi koordinat angular φ tidak dapat ditentukan. Dengan kata lain koordinat φ tidak tertentu pada fotograf kristal berputar. Jika dua titik-titik kisi balik $[(hkn)]^*$ dan $[(h'k'n')]^*$ berada pada lapisan yang sama maka jarak keduanya terhadap sumbu rotasi hampir sama. Karena itu kedua titik tersebut mempunyai koordinat ξ yang hampir sama dan tidak mungkin menentukan indeks mana yang mempengaruhinya, $[(hkn)]^*$ atau $[(h'k'n')]^*$. Sebagai contoh, sulit untuk menentukan apakah nilai ξ pada titik ke-empat garis OQ pada gambar 2.6(b) disebabkan oleh indeks (110) atau (020). Jadi ketidakjelasan kedudukan koordinat φ pada fotograf rotasi kristal menimbulkan penafsiran ganda dalam menginterpretasi titik-titik kisi balik pada metode kristal berputar.

Untuk kristal kubik, tetragonal, hexagonal dan trigonal yang dirotasikan sekitar sumbu-c, simetri dari sumbu kristalografi mengurangi beberapa kekaburan dalam pengindeksian. Untuk kristal kubik dirotasikan sekitar sumbu kristalografi mana saja dan kristal tetragonal dirotasikan sekitar sumbu-c pers (2-7) menjadi :

$$\xi = a * \sqrt{h^2 + k^2} \quad (2-9)$$

dimana panjang vektor a^* sama dengan vektor b^* dan kedua vektor saling tegak lurus. Dalam kasus ini ada kemungkinan nilai koordinat ξ sama jika urutan indeks h dan k berbeda.

Untuk kristal kristagonal dan trigonal yang dirotasikan sekitar sumbu- c maka pers (2-7) menjadi:

$$\xi = a^* \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \quad (2-10)$$

Dalam kasus ini, ada kemungkinan nilai koordinat ξ sama jika urutan nilai h dan k berbeda kecuali jika dirotasikan sekitar sumbu- a .

Untuk kristal orthorombik jika dirotasikan sekitar sumbu- c pers(2-7) menjadi :

$$\xi = \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2}} \quad (2-11)$$

Dalam kasus ini, urutan nilai koordinat ξ bergantung tidak hanya h dan k , tetapi juga pada dua konstanta a^* dan b^* . Ada kemungkinan nilai koordinat ξ berbeda untuk setiap kristal dan secara kebetulan berimpit dengan nilai ξ yang terjadi sehingga tidak bisa meramalkan indeks yang mempengaruhinya. Oleh karena itu kristal orthorombik tidak dapat di indeks dengan jelas oleh metode rotasi biasa karena kristal orthorombik tidak simetri terhadap sumbu kristalografi sekarang.

Jika kristal dirotasikan sekitar sumbu- a , sebagai pengganti dari sumbu- c , maka pers. (2-7) tereduksi menjadi :

$$\xi = \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 c^{*2}} \quad (2-12)$$

Kumpulan bintik-bintik pada keadaan ini tidak hanya tergantung pada nilai h dan k tetapi juga pada konstanta a^* dan b^* yang belum diketahui. Oleh karena itu, urutan nilai-nilai ξ yang berbeda untuk setiap kristal tidak bisa diprediksi. Kristal ortorombik menjadi tidak bisa diindeks dengan metoda rotasi biasa. Hal yang sama berlaku untuk kristal monoklinik dan triklinik.

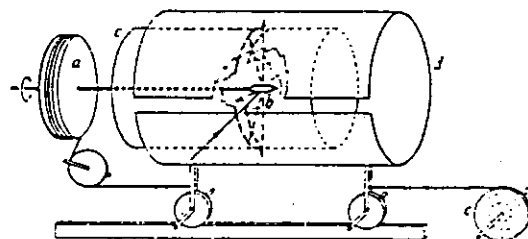
BAB III

METODA WEISSENBERG

3.1. Fotograf Weissenberg

Instrumen dari metode Weissenberg secara konvensional terdiri dari sebuah gulungan, kamera berbentuk silinder dan sebuah beban yang digantungkan pada ujung seutas kawat baja. Kristal yang akan dirotasikan ditempatkan pada ujung sebuah tangkai yang dipasang pada gulungan, sesumbu dengan kamera silinder. Jika pada ujung kawat digantungkan sebuah beban, maka beban akan menggerakkan kamera silinder secara translasi dan kristal secara rotasi sehingga pergerakan film sinkron dengan rotasi kristal. Dalam prakteknya beban diganti dengan motor listrik supaya kecepatannya bisa diatur secara mekanis. Didalam kamera silinder disisipkan sebuah film yang berfungsi untuk merekam sinar yang didifraksikan oleh bidang kristal. Untuk jelasnya, mekanisme dari metode Weissenberg dapat dilihat pada Gambar 3.1

Adapun prinsip kerja dari alat ini adalah; pada ujung suatu sumbu horizontal yang berputar ditempatkan sebuah *kristal tunggal* dengan diameter ± 2 mm.



Gambar 3.1. Mekanisme Weissenberg (a) gulungan. (b) kristal. (c) layar logam. (d) kamera dan film (e) beban (Buerger, 1942)

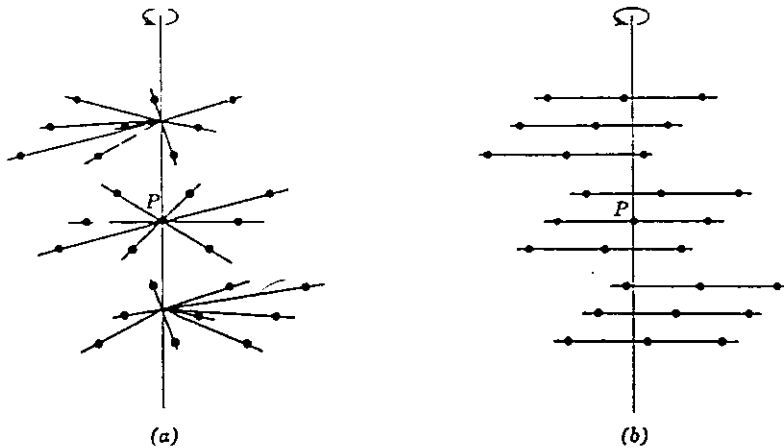
Supaya kamera silinder merekam hanya satu lapisan kisi balik setiap waktu maka sepasang layar logam berbentuk silinder ditempatkan diantara kamera silinder dan kristal. Pasangan layar logam tersebut membentuk sebuah celah ekuatorial yang sempit sehingga celah hanya dapat melewatkan satu berkas refleksi sinar-X. Sebagai hasilnya, film hanya merekam satu lapisan tertentu saja seperti $h0l$, $0kl$, lkl , dan seterusnya.

Secara umum, metode Weissenberg dapat dibedakan atas metode Weissenberg sinar-normal dan metode Weissenberg eku-inklinasi. Metode Weissenberg sinar-normal dicirikan dengan berkas sinar datang tegak lurus dengan sumbu rotasi kristal sedangkan metode Weissenberg eku-inklinasi dicirikan dengan berkas sinar datang dan berkas sinar yang didifraksikan membuat sudut inklinasi μ terhadap sumbu rotasi kristal.

Untuk membayangkan efek difraksi pada film Weissenberg ketika sebuah lapisan kisi balik berotasi melalui bola refleksi maka lapisan-lapisan tersebut disederhanakan kedalam komponen-komponen berikut :

1. *Barisan sentral* (Gambar 3.2a), yaitu barisan barisan dari titik balik yang memotong pada sumbu rotasi, yang merupakan sifat khusus dari lapisan nol yaitu lapisan kisi balik yang tegak lurus dan memotong sumbu rotasi pada titik asal. Barisan sentral ini selalu memotong titik asal kisi.
2. *Barisan tidak sentral* (Gambar 3.2b), yaitu kumpulan barisan yang paralel yang tegak lurus sumbu rotasi. Salah satu dari kumpulan tersebut adalah barisan

sentral karena memotong sumbu rotasi. Sisanya dilukiskan sebagai barisan-barisan yang tidak sentral (karena tidak memotong sumbu rotasi).



Gambar 3.2. Jenis dari barisan-barisan kisi balik : (a) barisan sentral, (b) barisan tidak sentral (Nuffield, 1966)

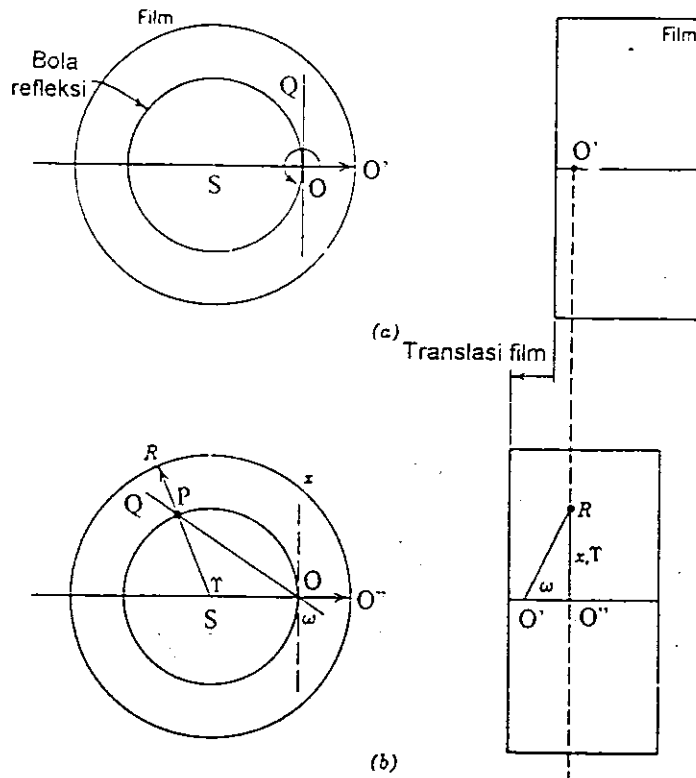
Seperti pada metode kristal berputar, kedudukan dari titik-titik balik dapat ditentukan dengan menggunakan koordinat silinder.

3.2. Metode Weissenberg sinar-normal

3.2.1 Proyeksi lapisan ke-nol pada metode Weissenberg sinar-normal.

Proyeksi lapisan ke-nol adalah pola difraksi yang dihasilkan dari lapisan kisi balik tegak lurus dan memotong sumbu rotasi pada titik asal. Pada Gambar 3.3 diilustrasikan sebuah penampang lintang dari kamera Weissenberg untuk mengambil lapisan ke-nol, sebuah garis OQ berotasi melalui asal dari kisi balik pada O dan film yang telah dibuka gulungannya pada sebelah kanan. Sebuah garis sentral OQ

pada lapisan nol secara kontinu menghasilkan satu refleksi jika garis tersebut berotasi dengan sudut ω melalui lingkaran refleksi.



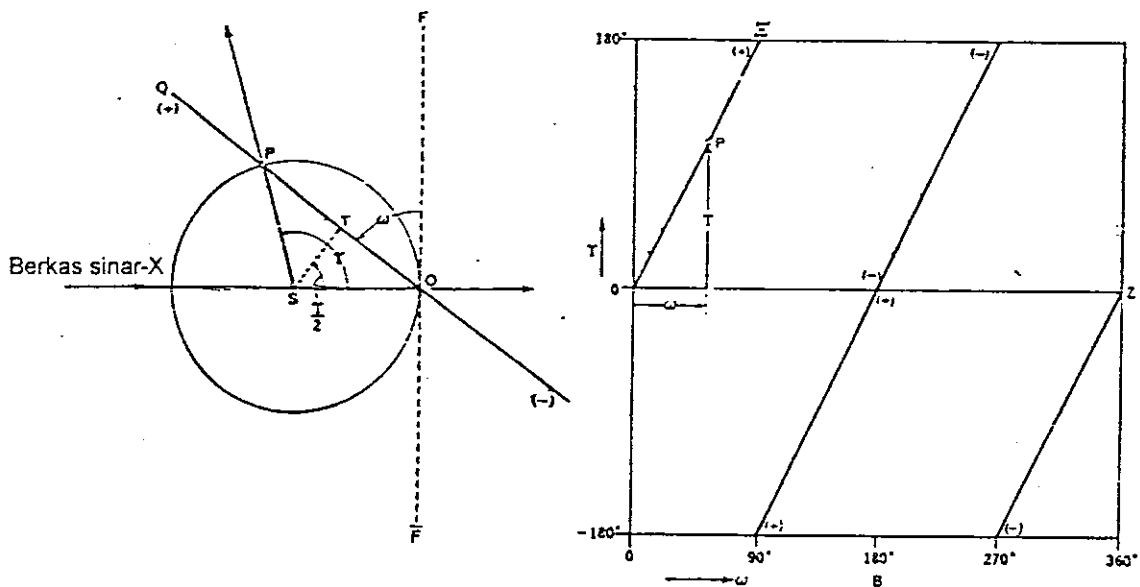
Gambar 3.3. Proyeksi garis sentral OQ pada lapisan ke-nol (Nuffield, 1966)

Film ditranslasikan pada jarak $O'O''$, dan berkas yang tidak dideviasikan sekarang jatuh pada titik O'' . Garis OQ memotong lingkaran refleksi pada titik P. Konsekuensinya, SP merupakan arah dari potensial refleksi, dan sebuah refleksi R dihasilkan pada film jika sebuah titik resiprok disituasikan pada P. Sudut azimuth dari refleksi γ melahirkan hubungan yang sederhana terhadap sudut rotasi ω yaitu sebagai berikut :

$$\gamma = 2\omega \quad (3-1)$$

Hubungan ini dipakai untuk setiap posisi dari garis OQ, jika garis tersebut berotasi melalui bola refleksi. Sudut γ dan ω dilukiskan sebagai koordinat refleksi dari titik resiprok P.

Hubungan pada (3-1) dapat diplot secara langsung pada film Weissenberg seperti diilustrasikan dalam Gambar 3.4. Pengertian fisis dari pemplotan ini ialah jika sebuah garis dari titik-titik kisi balik melalui pusat (garis sentral), garis ini akan menghasilkan sebuah deret refleksi OΞ pada dalam film Weissenberg.



Gambar 3.4. Sketsa lapisan ke-nol kisi balik (a) deret kontinu potensial refleksi, (b) plot sudut refleksi terhadap sudut rotasi berdasarkan (a)(Buerger, 1942)

Garis ini merupakan garis lurus yang dengan gradien kemiringan $\gamma/\omega = 2$. Garis ini melalui sisi positif dari film sampai pada $\omega = 90^\circ$ dan pada waktu yang sama muncul pada sisi negatif dari film. Hal ini terjadi karena sudut refleksi dibawah 180°

muncul pada setengah atas dari film dan sudut refleksi diantara 180° dan 360° muncul pada setengah bawah dari film. Garis $O\Xi$ melalui nol lagi pada $\omega = 180^\circ$ dan menjadi positif. Dalam Gambar 3.4(a), hal ini berhubungan dengan garis OQ yang menempati posisi OF , rotasi selanjutnya menyebabkan titik-titik pada ujung negatif dari garis OQ merefleksikan setengah atas dari film. Garis setengah negatif dari OQ menimbulkan sebuah siklus dari refleksi yang identik dengan garis setengah positif dari OQ .

3.2.2 Proyeksi lapisan ke-n pada metode Weissenberg sinar-normal.

Pada kasus yang lebih kompleks yaitu pada lapisan ke-n, celah dari pasangan layar logam harus digeser sebesar s (mm) dari posisi lapisan nol balik sehingga celah berada pada posisi untuk membolehkan refleksi lapisan atas sampai pada film. Misalkan r_s adalah jari-jari layar dan s adalah jarak pergeseran tegak lurus terhadap arah sinar datang, maka hubungan berikut dapat ditulis

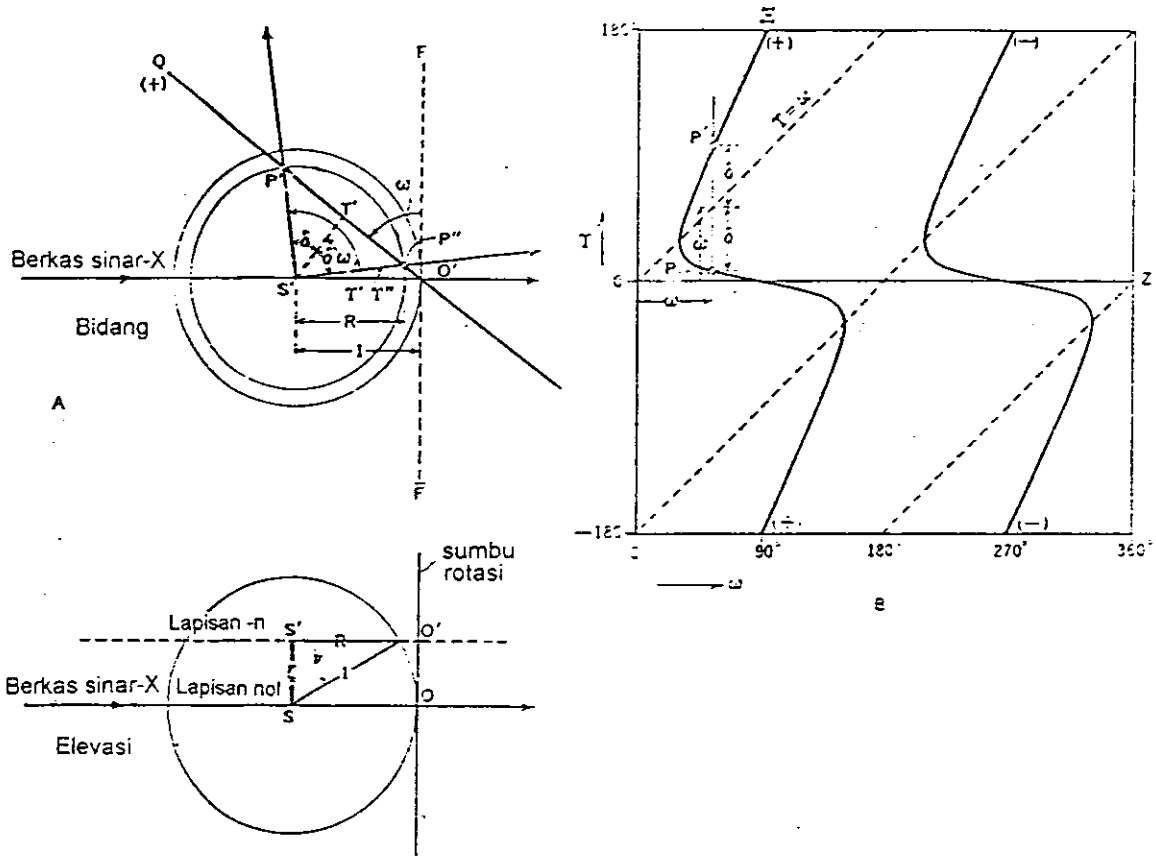
$$s = r_s \tan v \quad (3-2)$$

dimana v adalah sudut antara sinar datang dengan sinar yang direfleksikan [$v = \sin^{-1}(\zeta_n)$]. Nilai ζ_n diperoleh dari fotograf rotasi kristal. Hubungan antara jari-jari lingkaran bola refleksi R dengan sudut elevasi v antara lapisan ke-nol dengan lapisan ke-n diberikan oleh

$$R = \cos v \quad (3-3)$$

atau

$$R = \sqrt{1 - \zeta^2} \tag{3-4}$$



Gambar 3.5. Sketsa lapisan ke-n kisi balik , (a) deret kontinu potensial refleksi, (b) plot sudut refleksi terhadap sudut rotasi berdasarkan (a) (Buerger, 1942)

Gambar 3.5(a) memperlihatkan jika garis O`Q berotasi dan menyentuh lingkaran bola pada dua titik P` dan P`` maka akan menimbulkan dua refleksi dengan sudut γ' dan γ'' . Jika garis S` T` membagi sudut P` S` P`` menjadi dua bagian maka besar sudut O`S`T` adalah

$$O`S`T` = \omega \tag{3-5}$$

Selanjutnya kedua sudut refleksi γ' dan γ'' dapat dievaluasi sebagai berikut :

$$\gamma' = O' S' T' = P' S' T' \quad (3-6)$$

$$\gamma'' = O' S' T' = P'' S' T' \quad (3-7)$$

Misalkan

$$P' S' T' = P'' S' T' = \delta \quad (3-8)$$

Dengan mensubstitusikan (3-8) ke (3-6) dan (3-7) memberikan

$$\gamma' = \omega + \delta \quad (3-9)$$

$$\gamma'' = \omega - \delta \quad (3-10)$$

Sudut δ dapat dievaluasi berdasarkan Gambar 3.5(a)

$$\cos \delta = S' T' / R \quad (3-11)$$

$$\cos \omega = S' T' / 1 \quad (3-12)$$

sehingga :

$$\cos \delta = \cos \omega / R \quad (3-13)$$

Dengan mensubstitusikan (3-13) ke (3-9) dan (3-10) menghasilkan

$$\gamma', \gamma'' = \omega \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega}{R} \right) \quad (3-14)$$

Pers. (3-14) dapat pula dikembangkan dengan mensubstitusi (3-3) dan (3-4) ke (3-14) sehingga

$$\gamma', \gamma'' = \omega \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega}{\cos v} \right) \quad (3-15)$$

atau

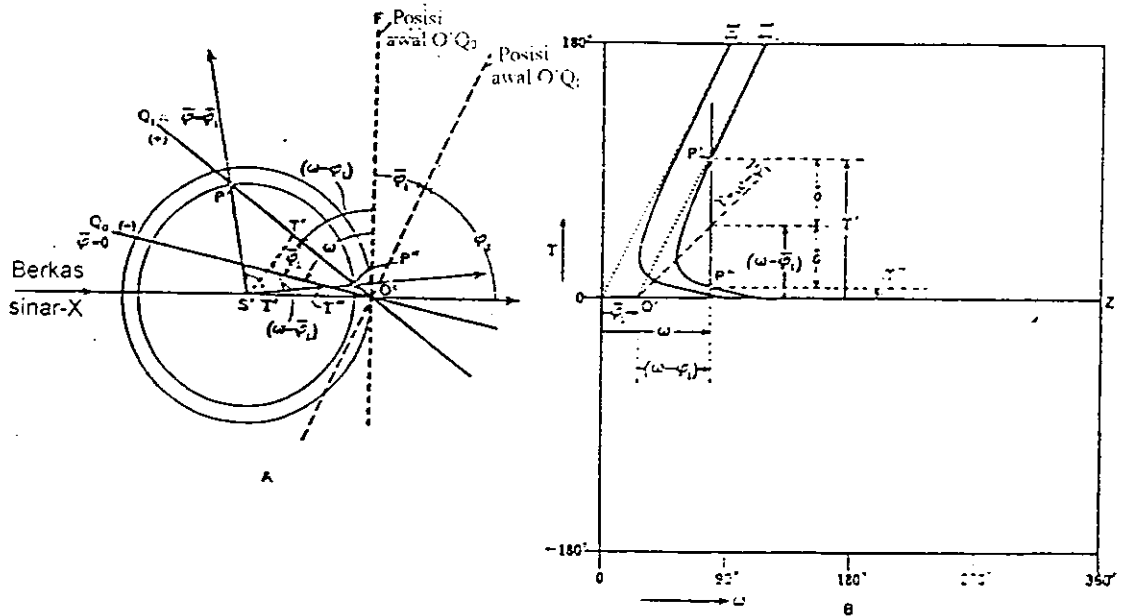
$$\gamma', \gamma'' = \omega \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega}{\sqrt{1 - \zeta^2}} \right) \quad (3-16)$$

Karakteristik dari fungsi yang dirumuskan dalam (3-14)-(3-16) dapat dijelaskan secara grafik pada Gambar 3.5(b) yang menampilkan hubungan antara sudut refleksi dan sudut rotasi yang diberikan pada Gambar 3.5(a). Dari bentuk pers.(3-14) membuktikan bahwa dua sudut refleksi, γ' dan γ'' ditemukan secara simetri diatas dan dibawah garis $\gamma = \omega$ sejumlah $\cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega}{R} \right)$. Suku terakhir dari persamaan (3-14)-(3-16) bergantung pada R, v, atau tinggi lapisan ζ dari ekuator. Jika nilai ω cukup kecil maka nilai $\cos \omega$ besar dan dapat melebihi nilai R. Untuk kasus ini $\frac{\cos \omega}{R} > 1$, maka nilai sudut dari $\cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega}{R} \right) > 1$ sehingga suku ini dapat diabaikan. Oleh karena itu tidak ada solusi untuk (3-14), karena itu tidak ada refleksi hingga ω cukup besar untuk membuat $\frac{\cos \omega}{R} = 1$. Pengertian fisika dari sini ialah jika garis OQ berotasi dari posisi awal OF, tidak menghasilkan refleksi sebelum garis itu menyentuh lingkaran refleksi. Ketika garis OQ menyentuh bola refleksi misalkan pada titik P, sebuah refleksi degenerasi tunggal terjadi untuk

$$\gamma' - \gamma'' = \omega \quad (3-17)$$

Jika rotasi diteruskan, titik awal P terpisah kedalam titik P' dan P''. Hal ini disebabkan sudut refleksi γ terpisah kedalam dua sudut refleksi γ' dan γ'' , secara simetri berada diatas dan dibawah nilai $\gamma = \omega$, yang menggambarkan sebuah garis lurus dengan gradien $\gamma / \omega = 1$ pada Gambar 3-5(b). Kurva Weissenberg lapisan ke-n diberikan oleh hubungan pers (3-14) - (3-16) yang selalu berada dibawah lapisan ke-nol $O\Xi$ hingga nilai $\omega = 90^\circ$ dimana titik pada lapisan ke-n mencapai kedudukan lapisan ke-nol. Di atas $\omega = 90^\circ$ nilai sudut refleksi $\gamma' > 180^\circ$ dan $\gamma'' < 0^\circ$; kedua nilai sudut refleksi terdapat pada daerah antara 180° dan 360° dan direfleksikan kebagian bawah dari film. Kedua sudut mulai berdekatan satu sama lain dan menjadi sama pada $\cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega}{R} \right) = -1$. Rotasi di atas titik ini tidak akan menghasilkan refleksi sampai ujung negatif dari garis OQ membuat kontak dengan setengah atas lingkaran refleksi. Ini disebabkan karena pers. (3-14) tidak mempunyai arti karena $\cos \left(\frac{\cos \omega}{R} \right) > 1$. Rotasi selanjutnya menyebabkan ujung negatif dari garis OQ menghasilkan sebuah siklus dengan sudut refleksi identik dengan siklus untuk ujung positif dari OQ.

Pembahasan sebelumnya merupakan kasus khusus dimana sebuah garis kisi resiprok posisi awalnya berada sepanjang $\bar{\varphi} = 0$. Untuk kasus yang lebih umum garis kisi balik ditempatkan pada $\bar{\varphi} = \bar{\varphi}_1$ seperti diilustrasikan pada Gambar 3.6.



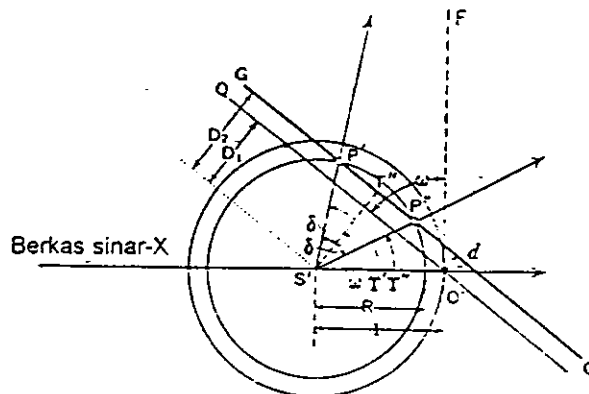
Gambar 3.6. Sketsa sebuah lapisan kisi balik ; (a) deret kontinu potensial refleksi dirotasikan sebesar φ_1 , (b) plot sudut refleksi terhadap sudut rotasi berdasarkan (a) (Buerger, 1942)

Dengan catatan bahwa situasi geometri dari garis $O'Q_1$ pada Gambar 3.6(a) secara eksak sama seperti untuk garis $O'Q$ pada Gambar 3.5(a) kecuali sudut $(\omega - \bar{\varphi}_1)$ pada Gambar 3.6(a) diganti dengan sudut ω pada Gambar 3.5(a). Dalam cakupan Weissenberg pada Gambar 3.6(b) garis baru $O'Q_1$ merekam sebuah refleksi $O'\Xi_1$ yang secara eksak bentuknya sama dengan $O'\Xi$ pada Gambar 3.8(b) kecuali ditempatkan sepanjang sumbu ω dengan $(\omega - \bar{\varphi}_1)^0$. Garis baru ini direpresentasikan dengan mengganti $(\omega - \bar{\varphi}_1)$ dengan ω sehingga

$$\begin{aligned}
 \gamma &= (\omega - \bar{\varphi}_i) \pm \delta \\
 \gamma &= (\omega - \bar{\varphi}_i) \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos(\omega - \bar{\varphi}_i)}{R} \right) \\
 \gamma &= (\omega - \bar{\varphi}_i) \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos(\omega - \bar{\varphi}_i)}{\cos v} \right) \\
 \gamma &= (\omega - \bar{\varphi}_i) \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos(\omega - \bar{\varphi}_i)}{\sqrt{1 - \zeta^2}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{3-18}$$

3.2.3. Proyeksi dari barisan-barisan kisi Balik pada fotograf Weisenberg sinar-normal

Sebuah lapisan kisi balik sebenarnya terdiri dari kumpulan barisan sentral dan non sentral. Untuk penyederhanan, kita tinjau dahulu sebuah barisan kisi sentral dan sebuah barisan kisi non sentral yang diperlihatkan pada Gambar 3.7 berikut:



Gambar 3.7. Sketsa lapisan kisi balik pada jarak d dari dari sumbu rotasi (Buerger, 1942)

Garis tebal merepresentasikan barisan kisi balik non sentral pada jarak d dari sumbu rotasi. Baris kisi balik ini memotong lingkaran refleksi pada lapisan ke- n

pada dua titik P' dan P'' dan sebagai konsekuensinya refleksi mempunyai dua sudut azimut γ' dan γ'' seperti yang telah dibahas sebelumnya. Asumsi bahwa baris kisi pada mulanya terletak sepanjang $\bar{\varphi} = 0$, kemudian kedua sudut refleksi di atas dapat ditulis

$$\gamma' = \omega + \delta \quad (3-19)$$

$$\gamma'' = \omega - \delta \quad (3-20)$$

Sudut δ dapat dievaluasi dari

$$\cos \delta = \frac{D_2}{R} \quad (3-21)$$

dimana

$$D_2 = \cos \omega + d \quad (3-22)$$

Sehingga kedua sudut refleksi pada (3-19) dan (3-20) dapat dievaluasi sebagai

$$\gamma', \gamma'' = \omega \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega + d}{R} \right) \quad (3-23)$$

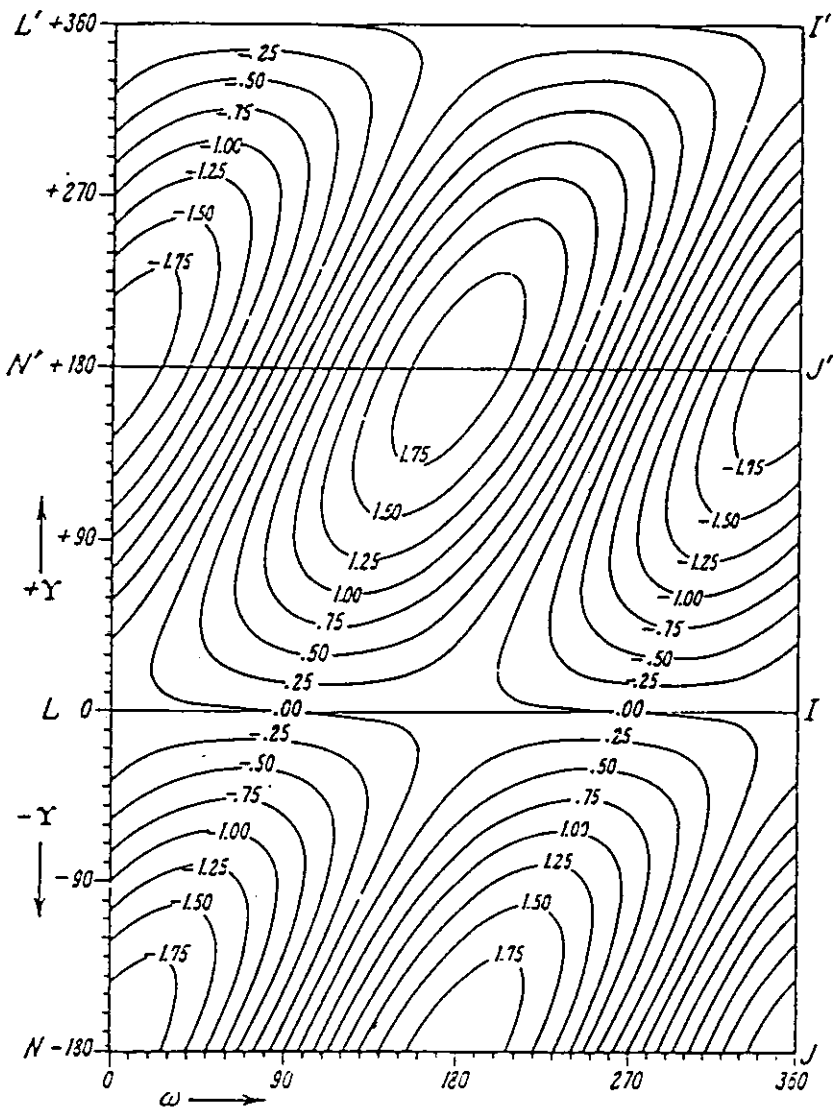
juga dapat dikembangkan dengan mensubstitusi (3-3) dan (3-4) ke (3-23) sehingga

$$\gamma', \gamma'' = \omega \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega + d}{\cos v} \right) \quad (3-24)$$

dan

$$\gamma, \gamma'' = \omega = \cos^{-1} \left(\frac{\cos \omega + d}{\sqrt{1 - \zeta^2}} \right) \quad (3-25)$$

Pola dari jenis ini pada film Weissenberg dapat diilustrasikan dalam bentuk kurva seperti ditunjukkan pada Gambar 3.8.



Gambar 3.8. Kurva garis kisi balik pada fotograf Weissenberg sinar-normal ($\nu = 20^\circ$, $\zeta = 0.34$) dimana garis terletak pada jarak d dari titik pusat (Bueger, 1942)

Ilustrasi ini tidak hanya memperlihatkan daerah film Weissenberg $N'L'N'$ $J'IJ$ (huruf-huruf ini berhubungan dengan dengan posisi film pada Gambar 3.1), dimana γ berubah dari -180° melalui 0 sampai $+180^\circ$, tetapi juga menunjukkan daerah $L'N'$ $L'I'J'I$ dimana γ bervariasi dari 0 melalui $+180^\circ$ sampai $+360^\circ$. Karena kamera Weissenberg menggunakan film sampai ke ujung garis $N'J'$ untuk memungkinkan sinar langsung masuk kedalam silinder film, maka nilai γ dari $+180^\circ$ sampai $+360^\circ$ tidak dilanjutkan ke daerah $+180^\circ$, tetapi hanya dilanjutkan sampai 0° .

Gambar 3.7 memperlihatkan jika nilai d lebih kecil dari $AO' = 1 - R$, maka nilai γ'' berkurang jika ω bertambah, dan akhirnya menuju 0 dan menjadi negatif. Untuk nilai d lebih besar dari $AO' = 1 - R$, nilai γ'' berkurang sampai minimum dan selanjutnya bertambah. Baris kisi dengan jarak d ini selanjutnya membentuk sebuah deret kurva oval tertutup, sementara itu jarak terkecil membentuk sebuah deret seperti kurva oval terbuka. Salah satu sifat penting dari kurva yang diperlihatkan pada Gambar 3.8 adalah meninjau kembali pers. (3-24) atau (3-25) dimana suku kedua sisi kanan merupakan sudut koreksi δ . Sudut koreksi ini menempatkan kurva ke atas dan ke bawah garis $\gamma = \omega$ sebesar δ . Untuk ω tertentu nilai sudut koreksi δ berubah terhadap R oleh karena itu berbeda dari lapisan ke lapisan. Kemudian bentuk kurva oval ini juga berbeda dari lapisan ke lapisan.

3.2.4. Transformasi dari koordinat refleksi ke koordinat silinder pada metode Weissenberg sinar-normal.

Setelah membahas hubungan antara koordinat refleksi γ dengan koordinat refleksi ω untuk berbagai kasus selanjutnya akan ditinjau hubungan koordinat refleksi (γ, ω) dengan koordinat silinder kisi resiprok (ξ, φ) . Kedudukan suatu titik dalam kisi resiprok secara kompleks dapat dinyatakan dalam tiga koordinat silinder (ζ, ξ, φ) . Karena semua titik pada lapisan yang sama dapat diindeks dengan koordinat ζ dan pada film diindeks dalam koordinat polar (ξ, φ) , maka kedudukan suatu titik dapat dinyatakan dalam koordinat silinder tiga dimensi.

Berdasarkan pers.(2-5) (lihat bab II), dapat diungkapkan hubungan antara koordinat silinder (ζ, ξ) dengan koordinat refleksi γ

$$\xi^2 = 1^2 + (\sqrt{1-\zeta^2})^2 - 2.1\sqrt{1-\zeta^2} \cos\gamma \quad (3-26)$$

yang menyatakan transformasi dari koordinat refleksi ke koordinat silinder kisi balik. ... Untuk lapisan ke-nol, nilai $\zeta = 0$, sehingga pers. ini dapat disederhanakan menjadi.

$$\xi^2 = 2(1 - \cos\gamma) \quad (3-27)$$

Sudut refleksi γ dicari dari tinggi refleksi R diatas pusat garis dari film x berdasarkan hubungan

$$\gamma = Cx \quad (3-28)$$

dimana C adalah konstanta rotasi-translasi. Nilai C dapat dievaluasi dari hubungan berikut :

$$C = \frac{360^\circ}{2\pi r_f} \quad (3-29)$$

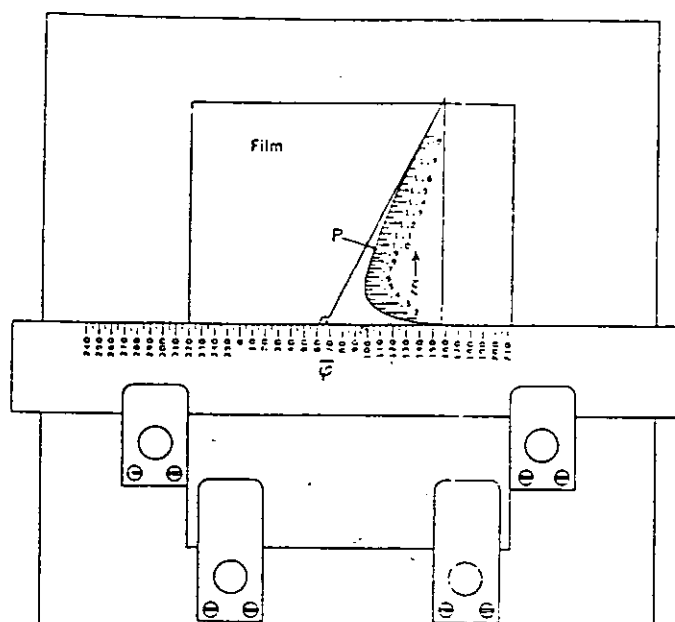
dengan r_f adalah jari-jari film. Untuk film berjari-jari $90/\pi$ (mm), nilai C adalah $2^\circ/1\text{mm}$ yang menyatakan bahwa rotasi kristal sebesar 2° menyebabkan film bertranslasi sebesar 1 mm.

Selanjutnya hubungan antara translasi film $O'O''$ z dengan dengan sudut rotasi ω dapat ditulis

$$z = C \omega \quad (3-30)$$

yang juga memberikan hubungan ekhivalen antara translasi film dengan koordinat silinder ϕ berdasarkan hubungan $z = C\phi$.

Dalam prakteknya, setiap bintik dapat dibaca secara langsung dari film dengan bantuan segitiga selluloid seperti ditunjukkan Gambar 3.9. Segitiga selluloid pada gambar tersebut dikonstruksi hanya untuk pembacaan pada lapisan ke-nol. sedangkan untuk pembacaan pada lapisan lain mesti dikonstruksi segitiga selluloid yang lain.

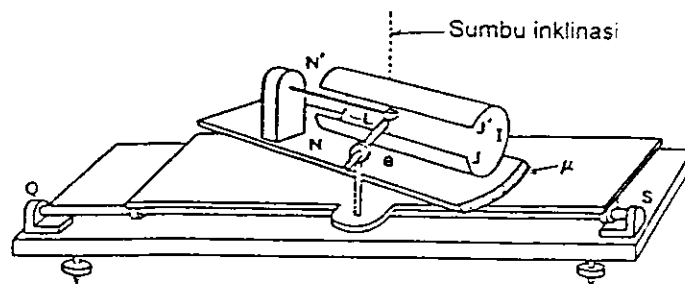


Gambar 3.9. Chart untuk mengukur koordinat (ξ , φ) pada metode Weissenberg sinar-normal (Buerger, 1942)

Koordinat silinder (ξ , φ) dari setiap bintik pada film dapat ditentukan dengan cara menggerakkan segitiga ke arah horizontal. Nilai ξ dapat dibaca pada skala vertikal dan nilai φ dapat dibaca pada skala horizontal. Pemplotan nilai (ξ , φ) dalam koordinat silinder memberikan rekonstruksi terhadap kisi respok dari setiap bintik.

3.3. Metode Weissenberg Eku-Inklinasi

Metode Weissenberg eku-inklinasi diambil dengan pancaran sinar-X membuat inklinasi terhadap sumbu rotasi kristal sehingga $\mu = -\nu$. Pada keadaan ini, pancaran sinar-X yang belum didifraksikan dan pancaran sinar yang didifraksikan diinklinasi sama terhadap lapisan-lapisan dari kisi balik, sehingga metode ini dikenal sebagai metode eku-inklinasi. Mekanisme dari metode Weissenberg eku-inklinasi ditunjukkan pada Gambar 3.10



Gambar 3.10. Mekanisme dari metode Weissenberg ekui-inklinasi (Buerger, 1942)

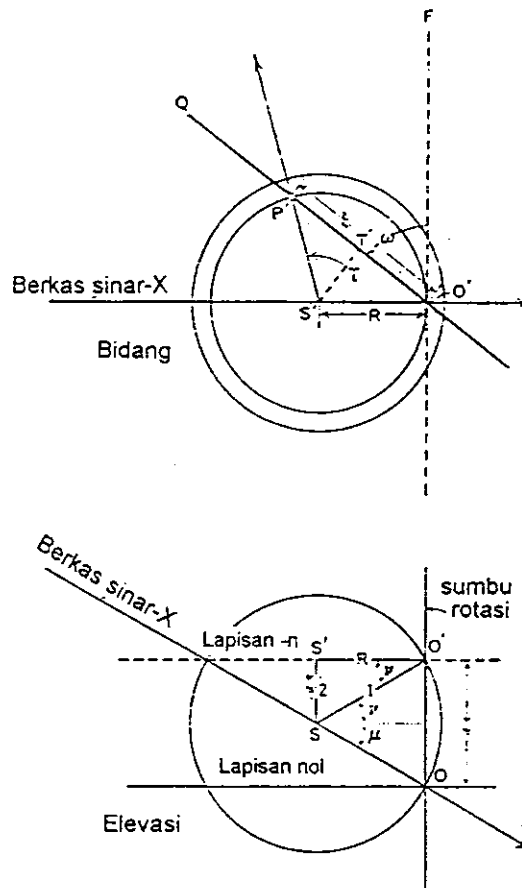
Sebuah pendekatan umum untuk fotograf ekui-inklinasi ialah sebagai berikut : fotograf Weissenberg ialah penyederhanaan sebuah proyeksi dua dimensi dari lapisan kisi balik dua dimensi. Sebuah titik pada lapisan kisi balik dapat ditunjukkan dengan berbagai jenis sistem koordinat dua dimensi dan salah satunya dipilih kemudian diproyeksikan ke dalam fotograf Weissenberg. Sebaliknya, sebuah titik yang ditempatkan pada fotograf Weissenberg dengan salah satu dari sejumlah sistem koordinat yang mungkin dan kemudian sistem koordinat ini dapat diproyeksikan ke dalam lapisan kisi balik . .

3.3.1. Proyeksi lapisan ke-n pada metode Weissenberg ekui-inklinasi.

Pada metode ekui-inklinasi ini proyeksi Weissenberg pada lapisan ke-nol dan pada lapisan ke-n secara geometri adalah sama. Untuk itu pada bagian ini hanya dibahas proyeksi Weissenberg lapisan ke-n saja berdasarkan Gambar 3.11.

Bagian bawah Gambar 3.11 memperlihatkan sebuah diagram pada bidang mengandung sumbu rotasi dan pancaran sinar-X. Lingkaran pada gambar tersebut

merupakan profil dari bola refleksi dengan catatan bahwa titik asal terletak pada O dan merupakan perpotongan berkas sinar-X dengan sisi luar dari bola refleksi. Lapisan ke-nol tegak lurus terhadap sumbu rotasi pada titik asal.



Gambar 3.11. Konstruksi kisi balik pada Metode Weissenberg ekui-inklinasi juga tegak lurus ke sumbu rotasi pada jarak ζ diatas lapisan ke-nol (Buerger, 1942)

Lapisan ke-n memotong bola refleksi pada lingkaran refleksi untuk lapisan tersebut. Jari-jari dari lingkaran refleksi ini "R" masih tetap diberikan dengan hubungan pers.(3-3) dan (3-4) dan sudut ν dikontrol dengan hubungan berikut:

$$\sin \nu = \zeta \cdot 2 \quad (3-31)$$

Nilai R dapat ditentukan sebagai fungsi dari koordinat lapisan dengan mengkombinasikan (3-3) dan (3-4) :

$$R = \sqrt{1 - \left(\frac{\zeta^2}{2}\right)} \quad (3-32)$$

dimana ζ adalah tinggi lapisan ke-n dari lapisan ke-nol.

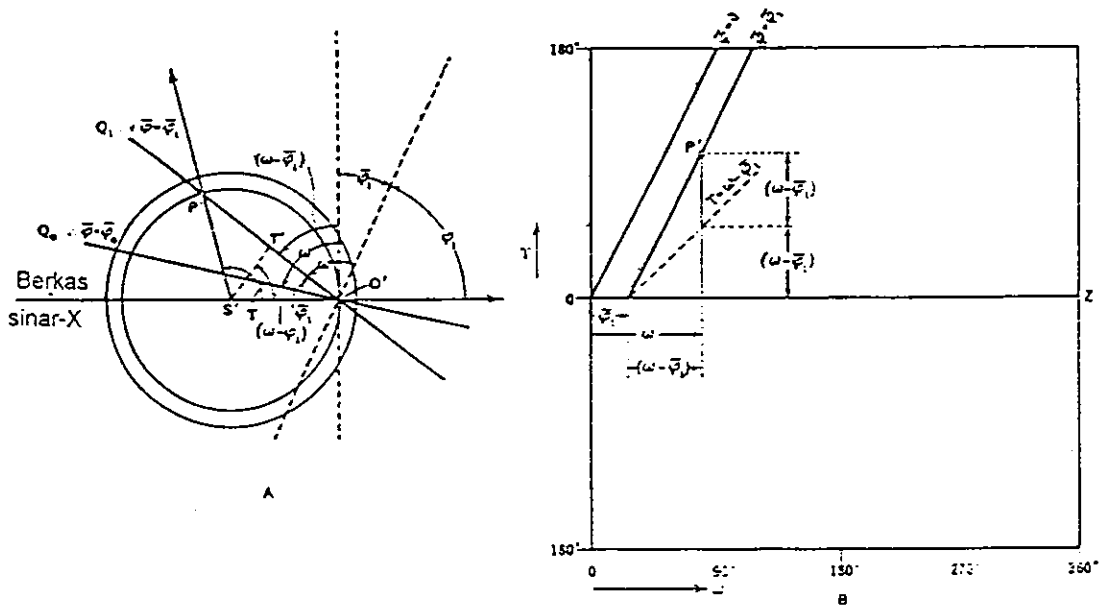
Bagian atas dari Gambar 3.11 memperlihatkan sebuah pandangan dari depan pada ujung paling kanan film silinder pada Gambar 3.10. Garis tebal $O'Q$ adalah garis kisi balik melalui sumbu rotasi dan oleh karena itu merupakan *garis kisi sentral*. Sebelum kristal berotasi kedudukan awal dari garis kisi ini diasumsikan adalah $O'F$, kemudian rotasi dilakukan berlawanan arah dengan jarum jam. Garis $O'Q$ memotong lingkaran refleksi pada titik P' menimbulkan sebuah potensial refleksi dengan sudut refleksi γ . Sehingga hubungan sudut refleksi γ dengan sudut rotasi ω pada lapisan ke-n ini adalah $\gamma = 2\omega$. Garis kisi sentral ini menghasilkan sebuah deret dari refleksi pada fotograf ekui-inklinasi pada sudut $\gamma = 2\omega$ ini tanpa memandang dilapisan apa fotograf diambil. Secara eksak hubungan ini sama seperti lapisan ke-nol pada fotograf Weissenberg sinar-normal.

Garis $O'Q$ pada uraian sebelumnya mempunyai koordinat $\bar{\varphi} = 0$. Pada Gambar 3.11(a) garis $O'Q$ mempunyai koordinat $\bar{\varphi} = \varphi_1$. Setelah dirotasikan melalui sudut ω , garis $O'Q$ berada pada kedudukan $O'Q_1$ seperti diperlihatkan pada

Gambar 3.12. Hubungan sudut refleksi γ dengan sudut rotasi ω setelah rotasi dapat ditulis

$$\gamma = 2(\omega - \bar{\varphi}_1) \tag{3-33}$$

dimana hubungan antara $\gamma = 2\omega$ dan $\gamma = 2(\omega - \bar{\varphi}_1)$ secara grafik dilihat pada Gambar 3-12(b).



Gambar 3.12. Sketsa sebuah lapisan kisi balik . (a) deret kontinu potensial refleksi dirotasikan sebesar φ_1 , (b) plot sudut refleksi terhadap sudut rotasi berdasarkan (a)(Bueger, 1942)

Jika dua kuantitas sebarang pada pers.(3-29) diketahui maka kuantitas lainnya dapat dicari. Kemudian jika koordinat film γ dan ω dari sebuah refleksi diukur, maka koordinat silinder kisi balik $\bar{\varphi}_1$ dari titik P bisa didapatkan, dimana

$$\bar{\varphi}_1 = \omega - \frac{\gamma}{2} \tag{3-34}$$

Koordinat silinder kedua yaitu ξ dari titik P' pada Gambar 3.12 juga mudah ditentukan berdasarkan hubungan berikut

$$\sin \frac{\gamma}{2} = \frac{\xi}{R} \quad (3-35)$$

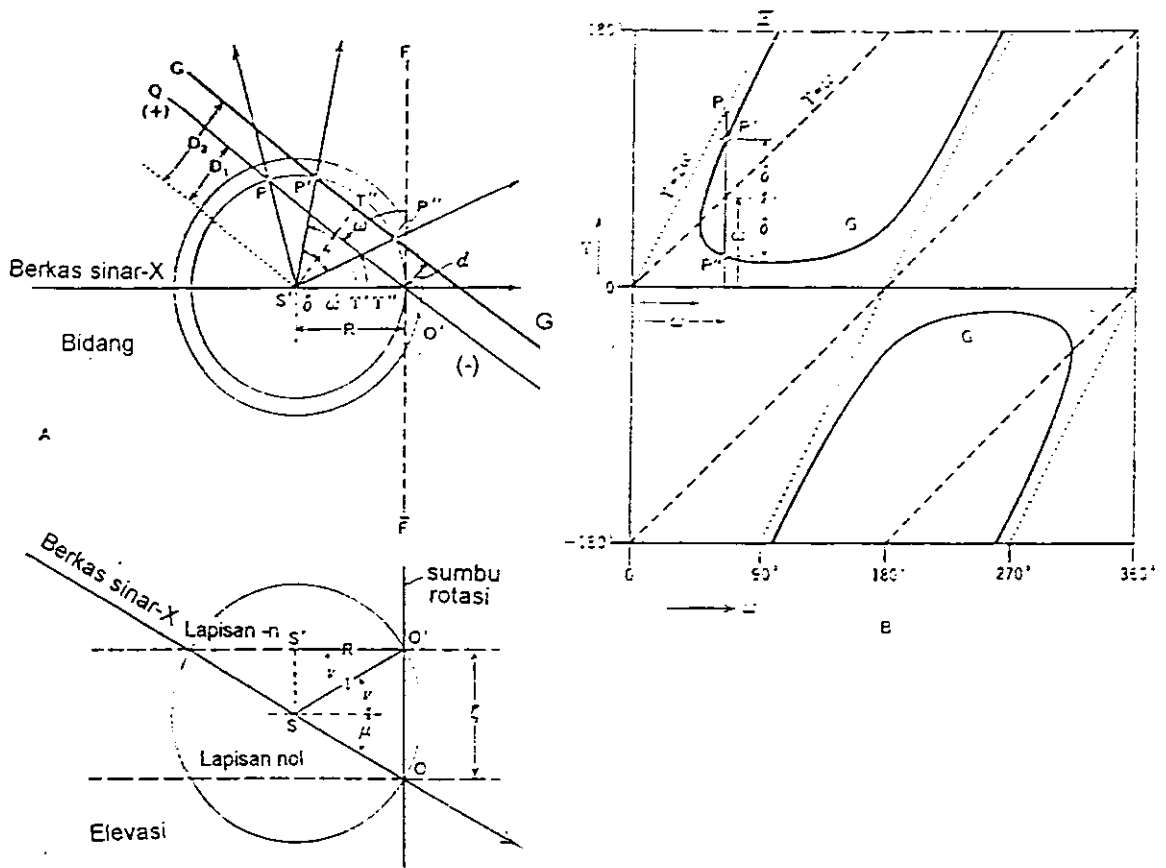
Dengan mensubstitusikan pers (3-32) pers. (3-35) memberikan

$$\xi = 2 \sqrt{1 - \left(\frac{\zeta}{2}\right)^2} \sin \frac{\gamma}{2} \quad (3-36)$$

Untuk membuat sebuah fotograf Weissenberg ekui-inklinasi, sistem peralatan mesti di set untuk sudut inklinasi $\mu = -\nu$. Sudut inklinasi ini dicari berdasarkan pers. (3-31) sebagai fungsi dari ζ . Karena μ diketahui untuk tiap fotograf, maka bentuk (3-36) sangatlah berguna.

3.3.2. Proyeksi dari barisan-barisan kisi balik pada fotograf Weissenberg ekui-inklinasi

Pada kasus garis kisi resiprok yang *non sentral* yang terletak pada jarak d dari sumbu rotasi, proyeksi Weissenberg menjadi lebih kompleks. Proyeksi ini diperlihatkan pada Gambar 3.13.



Gambar 3.13. Sketsa sebuah lapisan kisi balik . (a) deret kontinu potensial refleksi terletak pada jarak d dari titik asal (b) plot sudut refleksi terhadap sudut rotasi berdasarkan (a)(Bueger, 1942)

Proyeksi sepanjang sumbu rotasi pada Gambar 3.13(a) tidak hanya memperlihatkan sebuah garis sentral $O'Q$, tetapi juga sebuah barisan kisi paralel bukan sentral GG yang berada pada jarak d dari sumbu rotasi. Untuk penyederhanaan diasumsikan bahwa orientasi mula-mula dari baris kisi GG adalah paralel dengan arah $O'F$. Barisan kisi bukan sentral ini memotong lingkaran pada dua titik P' dan P'' sehingga menghasilkan dua potensial refleksi pada sudut γ' dan γ'' . Dengan cara yang sama dengan metode sinar-normal diperoleh:

$$\gamma' = \omega - \delta \quad (3-37)$$

$$\gamma'' = \omega - \delta$$

Sudut δ dapat diturunkan dari

$$\cos \delta = \frac{D_2}{R} \quad (3-38)$$

dimana

$$D_2 = R \cos \omega + d \quad (3-39)$$

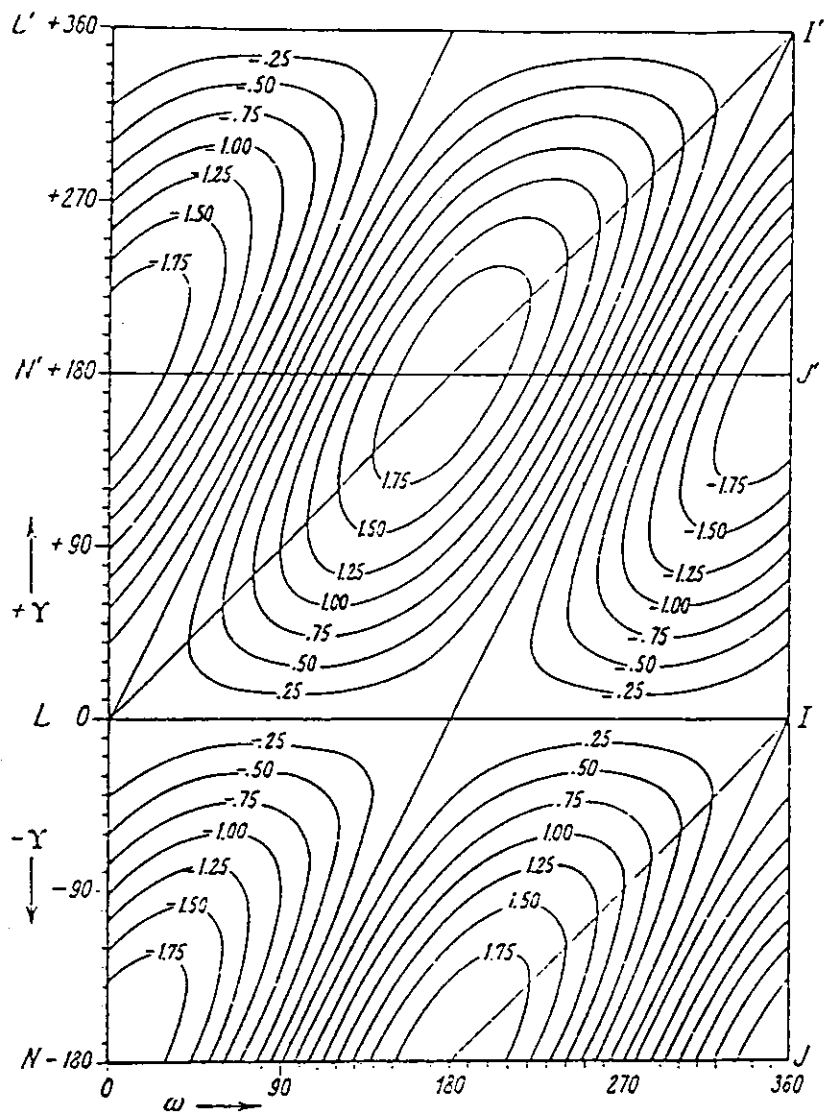
Dengan mensubstitusikan (3-39) dan (3-38) ke dalam (3-37) rumus untuk sudut refleksi dapat di tulis

$$\gamma', \gamma'' = \omega \pm \cos^{-1} \left(\cos \omega + \frac{d}{R} \right) \quad (3-40)$$

Pers. (3-40) dapat dikembangkan dengan mensubstitusi nilai R yang diberikan pada pers.(3-3) sehingga

$$\gamma', \gamma'' = \omega \pm \cos^{-1} \left(\cos \omega + \frac{d}{\cos \nu'} \right) \quad (3-41)$$

Dua refleksi ini kemudian didistribusikan pada jarak yang sama diatas dan dibawah garis $\gamma = \omega$ seperti diilustrasikan pada Gambar 3.13(b).



Gambar 3-14. Kurva garis kisi balik pada fotograf Weissenberg ekui-inklinasi dimana garis tersebut terletak pada jarak $d \cos \nu$ dari titik pusat (Buerger, 1942)

3.3.3 Transformasi dari koordinat refleksi ke koordinat silinder pada metode Weissenberg ekui-inklinasi.

Koordinat kartesian dari sebuah film Weissenberg memungkinkan untuk mengukur secara langsung koordinat refleksi, ω dan ν . Telah diperlihatkan bahwa koordinat kisi balik polar dilukiskan sebagai fungsi dari kedua koordinat refleksi

tersebut. Untuk metode ekui-inklinasi hubungan keduanya diperlihatkan sebagai berikut :

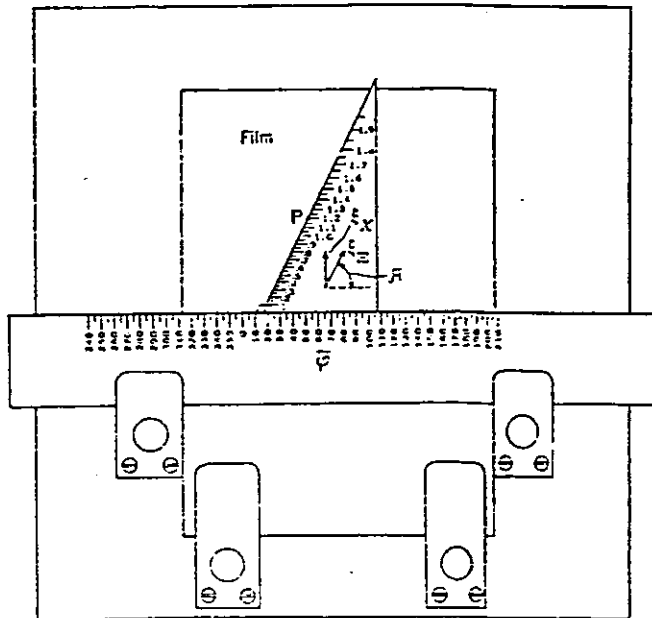
$$\bar{\varphi}_1 = \omega - \frac{\gamma}{2} \quad (3-42)$$

dan

$$\xi = 2 \sqrt{1 - \left(\frac{\xi}{2}\right)^2} \sin \frac{\gamma}{2} \quad (3-43)$$

Oleh karena itu film Weissenberg dapat dipetakan pada sepanjang garis yang mana $\bar{\varphi}$ adalah konstan, dan dengan garis lain dimana ξ adalah konstan. Dari pemetaan dua koordinat ini yang merupakan susunan dari lapisan kisi balik, kita bisa mengindeks lapisan tersebut.

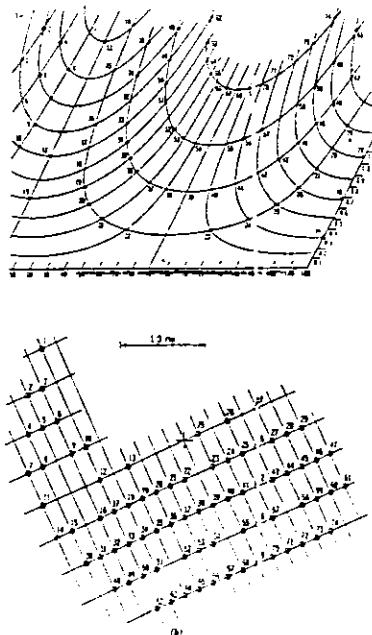
Dalam prakteknya, setiap bintang pada film juga dapat dibaca secara langsung dengan bantuan segitiga seperti ditunjukkan Gambar 3.15 dimana segitiga tersebut dikonstruksi untuk pembacaan pada lapisan ke-nol.



Gambar 3.15. Chart untuk mengukur koordinat (ξ , φ) pada metode Weissenberg sinar-normal (Buerger, 1942)

Koordinat silinder (ξ , φ) setiap bintik pada film dapat ditentukan dengan cara menggerakkan segitiga arah horizontal. Pembacaan pada skala vertikal memberikan nilai untuk ξ dan pembacaan pada skala horizontal memberikan nilai φ . Bila proses ini dilakukan pada semua bintik pada film, maka kisi balik dari semua bintik tersebut tersebut dapat dikonstruksi.

Cara lain untuk mengindeks lapisan kisi balik yaitu dengan menggunakan kurva seperti yang diilustrasikan pada Gambar 3.16. Kurva tersebut digunakan dalam bentuk templat-templat yang ditempatkan dibawah film Weissenberg. Dengan bantuan templat, kurva garis kisi balik digambar pada kertas transparan yang diletakkan diatas film. Ini ekuivalen dengan memecahkan setiap lapisan kedalam sekumpulan dari barisan-barisan paralel. Salah satu sumbu dari kisi balik telah terseleksi dengan prosedur ini.



Gambar 3.16. Contoh rekonstruksi dari lapisan kisi balik (Nuffield, 1966)

3.4. Penentuan grup ruang dari kristal

Berdasarkan kecenderungan h, k , dan l yang terindeks pada film, dapat dianalisis grup ruang kristal dengan menggunakan empat buah tabel sebagai berikut:

Tabel 3.1. Ciri indeks tipe sel-satuan

| Tipe | Ciri (h,k,l) | Translasi |
|------|-------------------|-------------------|
| P | Tidak ada | - |
| A | $k + l = 2n$ | $(b + c)/2$ |
| B | $h - l = 2n$ | $(a - c)/2$ |
| C | $h + k = 2n$ | $(a + b)/2$ |
| I | $h + k + l = 2n$ | $(a + b + c)/2$ |
| F | $h - k = 2n$ | $(a - b)/2$ |
| | $k - l = 2n$ | $(b - c)/2$ |
| | $[(h - l) = 2n]$ | $(a - c)/2$ |
| R | $-h - k - l = 3n$ | $(a - 2b - 2c)/3$ |
| | | $(2a - b + c)/3$ |
| | $h - k + l = 3n$ | $(a + b + c)/3$ |
| | | $(2a - b + 2c)/3$ |

Tabel 3.2. Ciri indeks simetri skrup ("screw") yaitu suatu operasi simetri yang merupakan gabungan dari operasi rotasi dan translasi sepanjang sumbu rotasi

| Sumbu skrup | Orientasi | Translasi | Ciri (h,k,l) |
|------------------|---------------|-------------|-----------------|
| 2_1 | //a | $a/2$ | $h00 : h = 2n$ |
| 2_1 | //b | $b/2$ | $0k0 : k = 2n$ |
| 2_1 | //c | $c/2$ | $00l : l = 2n$ |
| 3_1 atau 3_2 | //c | $c/3, 2c/3$ | $000l : l = 3n$ |
| 4_1 atau 4_3 | //c | $c/4$ | $00l : l = 4n$ |
| 4_2 | seperti 2_1 | | |
| 6_1 atau 6_5 | //c | $c/6, 5c/6$ | $000l : l = 6n$ |
| 6_2 atau 6_4 | seperti 3_1 | | |
| 6_3 | seperti 2_1 | | |

Tabel 3.3. Ciri indeks simetri luncur ("glide") yaitu suatu operasi simetri yang merupakan gabungan operasi refleksi dan translasi sejajar dengan bidang refleksi

| Bidang luncur | Orientasi | Translasi | Ciri(h,k,l) |
|---------------|-----------|-----------|--------------------|
| a | $\perp b$ | $a/2$ | $h0l : h = 2n$ |
| a | $\perp c$ | $a/2$ | $hk0 : h = 2n$ |
| b | $\perp a$ | $b/2$ | $0kl : k = 2n$ |
| b | $\perp c$ | $b/2$ | $hk0 : k = 2n$ |
| c | $\perp a$ | $c/2$ | $0kl : l = 2n$ |
| c | $\perp b$ | $c/2$ | $h0l : l = 2n$ |
| n | $\perp a$ | $(b-c)/2$ | $0kl : k + l = 2n$ |
| n | $\perp b$ | $(a-c)/2$ | $h0l : h + l = 2n$ |
| n | $\perp c$ | $(a+b)/2$ | $hk0 : h + k = 2n$ |

Tabel 3.4. Syarat batas untuk grup ruang monoklinik

| Syarat batas refleksi sinar-X | Kemungkinan grup ruang |
|---|------------------------|
| hkl : tidak ada $h0l$: tidak ada $0k0$: tidak ada | $P2, Pm, P2/m$ |
| hkl : tidak ada $h0l$: tidak ada $0k0$: $k=2n$ | $P2_1, P2_1/m$ |
| hkl : tidak ada $h0l$: $l=2n$ $0k0$: tidak ada | $Pc, P2/c$ |
| hkl : tidak ada $h0l$: $l=2n$ $0k0$: $k=2n$ | $P2_1/c$ |
| hkl : $h+k = 2n$ $h0l$: tidak ada $0k0$: tidak ada | $C2, Cm, C2/m$ |
| hkl : $h - k = 2n$ $h0l$: $l = 2n$ ($h=2n$) $0k0$: $k = 2n$ | $Cc, C2/c$ |

3.5. Penentuan parameter-parameter kisi

Hubungan antara parameter kisi dengan jarak bidang kisi resiprok d_{hkl}^* atau kisi real d_{hkl} untuk seluruh sistem kristal dapat ditulis

$$d_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} - 2klb^*c^* \cos \alpha^* - 2lhc^*a^* \cos \beta^* - 2hka^*b^* \cos \gamma^* \quad (3-49)$$

dimana h, k, l , dan $d_{hkl}^* = 2 \sin \theta$ adalah parameter-parameter yang diketahui dari pengamatan. Untuk kristal monoklinik ($a^* \neq b^* \neq c^*$, $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$, $\beta^* \neq 90^\circ$), hubungan pada (3-49) dapat ditulis :

$$4 \sin^2 \theta = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} - 2lhc^*a^* \cos \beta^* \quad (3-50)$$

Parameter-parameter kisi balik pada (3-50) dapat ditentukan dengan metoda least-square. Metode ini mensyaratkan bahwa jumlah selisih kuadrat parameter hitung dengan parameter yang di amati adalah minimum.

$$\sum_i \left(h_i^2 a^{*2} + k_i^2 b^{*2} + l_i^2 c^{*2} - 2l_i h_i c^* a^* \cos \beta^* - 4 \sin^2 \theta_i \right) = \min. \quad (3-51)$$

Dengan pendekatan minimisasi, empat variabel a^* , b^* , c^* , $\cos \beta^*$ yang tidak diketahui pada (3-51) dapat dicari dari sejumlah h , k , l dan θ yang telah diketahui. Prosedur least-square diselesaikan dengan cara numerik; yaitu memecahkan empat variabel yang tidak diketahui dari sejumlah data.

BAB IV

METODE SERBUK

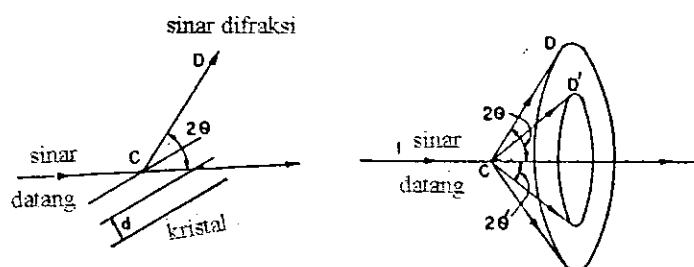
4.1. Fotograf Serbuk

Dari banyak metode-metode difraksi sinar-X, metode serbuk (powder) memiliki kekhasan tersendiri. Hal ini disebabkan karena metode serbuk dapat secara langsung dipakai untuk semua material kristal dan cara ini yang paling lazim dipergunakan karena tidak rumit dan mudah dalam interpretasi.

Metode serbuk tidak memerlukan kristal tunggal, tetapi cukup dengan serbuk halus. Serbuk halus tersebut membuat kita berhadapan dengan banyak sekali kristal-kristal kecil (kristalit) dengan orientasi kristal yang serba acak. Untuk mendapatkan sampel berbentuk serbuk ini adalah dengan cara membuat atau memotong kristal yang besar dengan diameter antara 0,5-1,0 mm. Sampel ini kemudian dibentuk seperti tangkai-tangkai tipis dengan bantuan dari beberapa bahan perekat, atau dengan menekan serbuk ini kedalam tangkai gelas tipis, atau dengan mencetak serbuk ini kedalam sebuah gelas kapiler.

Jika berkas sinar-X monokromatik mengenai sampel serbuk kristal yang ditempatkan pada ujung sumbu ditengah kamera, serbuk kristal yang orientasinya kebetulan sama dengan syarat difraksi Bragg yaitu $2d \sin \theta = \lambda$, akan memberikan pantulan sudut hamburan 2θ , seperti diperlihatkan pada Gambar 4.1. Berkas yang dihamburkan ini memberikan penghitaman pada film yang secara silindrik mengelilingi sampel. Jika berkas sinar didifraksikan oleh bidang-bidang kisi yang lain dengan jarak antar bidang d_1, d_2, d_3, \dots dan seterusnya maka akan terbentuk

lain dengan jarak antar bidang d_1 , d_2 , d_3 , dan seterusnya maka akan terbentuk kerucut-kerucut dengan sudut-sudut hamburan $2\theta_1$, $2\theta_2$, $2\theta_3$ dan seterusnya pada film. Kerucut-kerucut ini kosentrik terhadap berkas sinar datang untuk semua bidang kisi. Agar terbentuk kerucut difraksi terus-menerus maka perlu merotasikan sampel serbuk ini sekitar sumbu penyinaran.

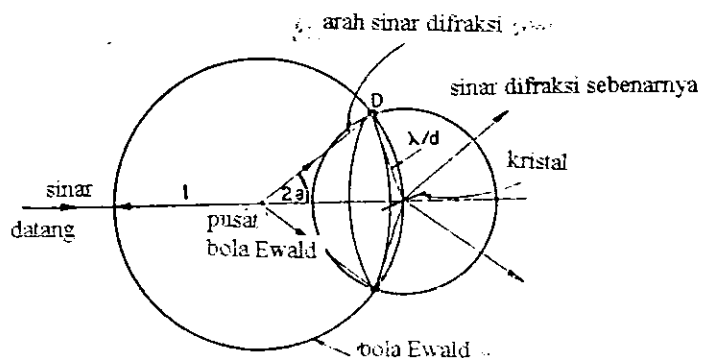


Gambar 4.1. Geometri difraksi untuk metode serbuk (Verma & Srivastava, 1982)

Pembentukan kerucut-kerucut difraksi dapat dipahami dengan menggunakan konsep kisi balik. Berdasarkan konversi yang dipakai dalam eksperimen-eksperimen difraksi sinar-X, titik asal diambil pada titik dimana berkas sinar-X yang datang jatuh pada sampel. Setiap kristalit (kristal-kristal kecil) mempunyai sebuah titik kisi balik pada jarak λ/d dari titik asal. Mengingat terdapat sejumlah besar kristalit yang orientasi acak, maka setiap kristalit mempunyai titik kisi balik yang menempati sebuah bola dengan jari-jari λ/d dari titik asal. Kontur kisi balik untuk kumpulan bidang-bidang kisi yang lain dengan jarak antar bidangnya d_1 , d_2 , dan seterusnya akan menempati bola dengan jari-jari λ/d_1 , λ/d_2 , dan seterusnya dari titik asal. Kontruksi kisi balik dalam kasus sampel serbuk ini berhubungan

dengan sekumpulan bola-bola konsentris dengan jari-jari yang berbeda. Hal ini menegaskan bahwa berdasarkan simetri dari kristal, beberapa vektor kisi balik mempunyai panjang yang sama tetapi arahnya acak, sehingga titik-titik kisi balik menempati bola yang sama, seperti untuk bidang 100, 001, 010, untuk kristal kubik.

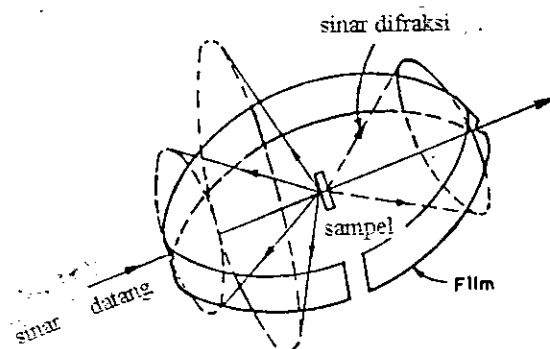
Sekarang kita dapat menurunkan metode difraksi secara geometri sesuai dengan hukum Bragg untuk metode serbuk, seperti yang telah dibahas dalam metode rotasi kristal dan metode Weissenberg. Berkas sinar yang didifraksikan akan menghasilkan sebuah titik balik yang terletak pada bola Ewald. Oleh karena itu, arah dari sinar difraksi diperoleh dengan menempatkan kurva perpotongan antara bola Ewald dan bola yang mendefinisikan vektor kisi balik dan kemudian melukis garis-garis dari pusat bola Ewald ke titik-titik pada kurva ini. Karena kurva perpotongan antara dua bola adalah sebuah lingkaran, maka arah dari sinar difraksi akan berada disepanjang garis-garis yang menghubungkan keliling lingkaran dengan pusat bola Ewald. Kemudian berkas sinar yang didifraksikan akan terletak disepanjang kerucut-kerucut difraksi seperti terlihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2. Pembentukan garis-garis difraksi serbuk dalam bentuk konsep kisi balik (Verma & Srivastava, 1982)

Kemudian kerucut difraksi adalah kerucut yang identik satu sama lain dengan puncaknya berada di pusat bola kisi balik. Kontruksi kisi balik menghasilkan pola yang sama seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Untuk mengambil pola difraksi serbuk, karakteristik radiasi sinar-X yang dipakai adalah CuK_{α} dengan panjang gelombang λ , yang diketahui. Kemudian dari persamaan Bragg $2d \sin \theta = \lambda$, jarak antar bidang d dapat dihitung jika θ diketahui. Dengan merubah nilai θ didapat nilai d yang berbeda-beda.

Untuk merekam pola-pola difraksi biasanya digunakan film fotografik. Salah satu cara untuk menempatkan film adalah tegak lurus terhadap berkas sinar datang. Garis-garis difraksi kemudian terekam dalam bentuk lingkaran-lingkaran konsentris sehingga nilai θ dapat dihitung. Tetapi jika cara ini dipakai, beberapa garis difraksi dengan $2\theta > 90^\circ$ sukar direkam. Untuk mengatasi kesulitan ini, digunakan film berbentuk silinder, seperti diperlihatkan pada Gambar 4.3, sehingga garis-garis difraksi dapat terekam pada film mulai dari 0° sampai 180° .

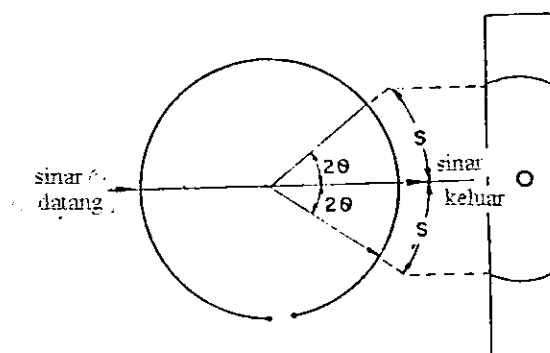


Gambar 4.3. Film silinder dari kamera Debye-Scherrer (Nuffield, 1966)

Teknik ini diperkenalkan oleh Debye-Scherrer dan kamera bentuk ini dikenal dengan nama kamera Debye-Scherrer (Verma & Srivastava, 1982). Berbagai cara telah dikembangkan untuk menempatkan film silinder disekitar sampel dengan menyediakan tempat masuk dan keluar berkas sinar-X.

4.2. Pengukuran Sudut Bragg dan Jarak Antar Bidang

Untuk menghitung jarak antar bidang d , maka perlu diukur sudut hamburan θ . Pengukuran ini dapat dilakukan dengan cara mengembangkan film didepan pengamat pada jarak tertentu. Film dengan garis-garis difraksi (busur) ditempatkan didepan suatu sumber cahaya sehingga garis-garis difraksi dapat diamati dengan jelas. Posisi garis-garis difraksi dibaca mulai dari salah satu ujung film sampai ke pusat dari lubang sinar masuk dan lubang sinar keluar. S_1 dan S_2 adalah dua busur yang berhubungan dari kerucut difraksi tertentu dan jarak linier kedua busur tersebut memberikan nilai $2S$. Kemungkinan lain untuk menghitung S adalah dengan menetapkan $\theta = 0^\circ$ pada pusat lubang berkas sinar datang dan pusat dari lubang sinar keluar. Nilai θ dapat dihitung dari nilai S dengan menggunakan hubungan geometri seperti yang ditunjukkan Gambar 4.4.



Gambar 4.4. Diagram yang mengilustrasikan konversi dari jarak linier pada film kedalam sudut Bragg (Verma & Srivastava, 1982).

Berdasarkan geometri pada Gambar 4.4 dapat ditulis hubungan sudut θ dengan jarak linier S sebagai berikut

$$4\theta = \frac{2S}{r}$$

atau

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{S}{2r} \text{ radian} \\ &= S \left(\frac{180^\circ}{2\pi r} \right) \text{ derajat}\end{aligned}\quad (4-1)$$

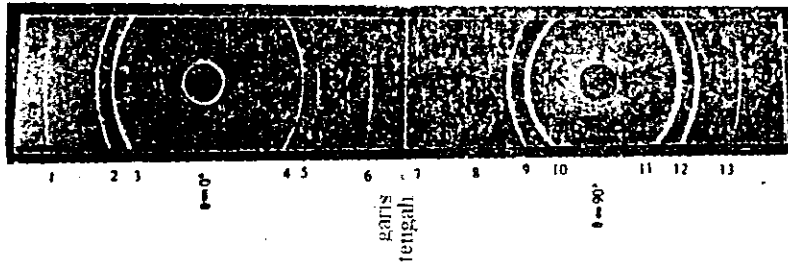
dimana r adalah jari-jari kamera. Kita mengetahui bahwa nilai $\left\{ \frac{180^\circ}{\pi} \right\}$ adalah 57,3 radian. Kemudian jika kita mempunyai kamera yang berdiameter $2r = 57,3$ mm, maka $\theta = S$, sehingga 1° dalam θ berhubungan dalam 1 mm pada S . Namun untuk mendapatkan resolusi yang baik dan akurasi yang tinggi biasanya digunakan kamera yang diameternya 114,6 mm. Untuk kamera yang berukuran ini, maka 1° dalam θ berhubungan dengan 2 mm dalam S . Walaupun konversi dari S kedalam θ sudah diketahui, namun untuk mengevaluasi nilai θ secara langsung perlu memasukkan nilai koreksi untuk kesalahan penyusutan yang selalu ada ketika film dicuci dan dikeringkan. Kita tahu bahwa sebelum memproses film, jarak angular θ di antara pusat dari lubang masuk dan keluar sinar adalah 90° yang sama dengan 90 mm. Jika kemudian film itu dicuci dan dikeringkan maka jarak antara pusat lubang selalu lebih kecil dari 90 mm. Perbandingan jarak sebenarnya dengan 90 mm. memberikan faktor penyusutan dari film.

Salah satu bagian penting dari pengukuran linier S dan mengkonversinya kedalam nilai θ adalah membedakan garis-garis difraksi sudut rendah dengan sudut

tinggi. Hal ini dapat diperoleh dengan cara mengamati dua karakteristik berikut pada film. Pertama berhubungan dengan intensitas yang timbul disebabkan oleh hamburan radiasi dari udara pada kamera. Hamburan ini maksimum terjadi di dekat $\theta = 0$. Hamburan ini menyebabkan penghitaman film di dekat sudut $\theta = 0$. Gambaran kedua yang membantu dalam membedakan sudut rendah dengan sudut tinggi adalah dalam memandang resolusi garis-garis yang berhubungan dengan $K_{\alpha 1}$ dan $K_{\alpha 2}$ yang merupakan komponen-komponen dari doublet K_{α} . Untuk CuK_{α} dimana radiasi yang berkerja pada fotograf serbuk, terurai menjadi $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) dan $\text{CuK}_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$). Jadi setiap garis difraksi akan terurai menjadi dua komponen dengan panjang gelombang $K_{\alpha 1}$ dan $K_{\alpha 2}$. Dua komponen ini memberikan resolusi hanya pada sisi sudut tinggi dimana pemisahan antara dua sudut Bragg adalah signifikan dan menyebabkan doublet dapat dikenali. Pada umumnya doublet terlihat untuk kamera yang mempunyai diameter yang besar dimana pemisahan diantara dua komponen lumayan besar.

Setelah sudut Bragg θ diketahui, maka jarak antar bidang d secara mudah bisa ditentukan dengan menggunakan persamaan $2d \sin \theta = \lambda$. Jarak ini kemudian dihubungkan dengan konstanta kisi a , b , dan c melalui indeks Miller h , k , dan l . Untuk kasus kristal triklinik, penentuan parameter kisi sangatlah kompleks, karena mempunyai simetri yang rendah. Namun untuk kristal yang mempunyai simetri yang tinggi, penentuan parameter kisi tidaklah terlalu sukar. Sebagai contoh kita akan membahas cara penentuan parameter-parameter kisi dengan metode serbuk untuk kristal kubik yang diambil dengan kamera yang berdiameter 57,3 mm dan

radiasi yang dipakai adalah CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Hasil pengambilan fotonya dapat dilihat pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5. Pola difraksi serbuk (powder) dari kristal tembaga (copper) dengan radiasi CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dibuat dengan kamera berdiameter 57,3 mm (Verma & Srivastava, 1982)

Berdasarkan persamaan Bragg, $2d \sin \theta = \lambda$, kita dapat menulis $\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4d^2$.

Untuk kristal kubik diketahui $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, maka,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) = \frac{\lambda^2}{4a^2} N \quad (4-2)$$

dimana $N = h^2 + k^2 + l^2$ adalah bilangan bulat. Dari pers. (4-2) diketahui bahwa nilai $\sin^2 \theta$ membawa informasi tentang a dan indeks h , k , dan l yang terkandung dalam N . Untuk mendapatkan nilai ini kita pertama mengukur jarak linier dari garis-garis difraksi, dengan memasukkan kesalahan penyusutan dan menentukan nilai θ untuk setiap garis. Contoh perhitungan untuk mencari nilai θ dapat dilihat pada Tabel 4.1 dan Tabel 4.2. Nilai $\sin \theta$ kemudian diubah kedalam bentuk nilai $\sin^2 \theta$.

Tabel 4.1. Konversi dari jarak linier S ke sudut hamburan θ

| Nomor baris | Jarak di ukur dari ujung dalam cm | Posisi dari lubang dalam cm | Jarak antara dua lubang dalam cm ($2\theta=180^\circ$) | Faktor konversi |
|-------------|-----------------------------------|---|--|---|
| 1 | 18.955 | posisi rata-rata dari lubang pertama $\bar{y}_1 = 22.55$ | 31.47 - 22.55 = 8.92 | 8.92 cm = 90° 1 cm = 10.089° |
| 2 | 20.055 | | | |
| 3 | 20.390 | | | |
| 4 | 24.710 | | | |
| 5 | 25.065 | | | |
| 6 | 26.240 | | | |
| 7 | 27.015 | | | |
| 8 | 27.285 | | | |
| 9(i) | 29.325 | | | |
| 9(ii) | 29.360 | | | |
| 10(i) | 29.730 | posisi rata-rata dari lubang kedua $\bar{y}_2 = 31.47$ | | |
| 10(ii) | 29.780 | | | |
| 11(i) | 33.175 | | | |
| 11(ii) | 33.225 | | | |
| 12(i) | 33.575 | | | |
| 12(ii) | 33.615 | | | |
| 13 | 34.530 | | | |

Tabel 4.2. Nilai $\sin \theta$ dan $\sin^2 \theta$ untuk setiap garis-garis difraksi

| Posisi garis (x) | $\theta = (x - \bar{y}_1) \times 10.089$ atau $= 90 - (y_2 - x) \times 10.089$ (dalam derajat) | $\sin \theta$ | $\sin^2 \theta$ |
|------------------|---|---------------|-----------------|
| 24.710 | 21.7937 | 0.3713 | 0.1378 |
| 25.065 | 25.3755 | 0.4289 | 0.1839 |
| 26.240 | 37.2309 | 0.6053 | 0.3663 |
| 27.015 | 45.0504 | 0.7081 | 0.5014 |
| 27.285 | 47.7746 | 0.7408 | 0.5487 |
| 28.360 | 58.6210 | 0.8539 | 0.7291 |
| 29.325 | 68.3576 | 0.9296 | 0.8641 |
| 29.360 | 68.7107 | 0.9318 | 0.8682 |
| 29.730 | 72.4439 | 0.9535 | 0.9091 |
| 29.780 | 72.9484 | 0.9561 | 0.9141 |

Kita membagi nilai-nilai $\sin^2 \theta$ ini dengan suatu nilai bilangan bulat N yang mungkin. Dari hasil $\sin^2 \theta / N$ ini terlihat suatu faktor konstanta $\lambda^2 / 4a^2$ yang harganya sama. Tabel 4.3 memberikan faktor konstanta yang hampir sama yaitu berada pada $N = 3, 4, 8, \dots$ untuk Tabel 4.2, yakni 0.0459 dan nilai merupakan $\lambda^2 / 4a^2$. Dari faktor konstanta 0.0459, setelah mensubstitusikan nilai $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, kita dapat memperoleh nilai aproksimasi untuk parameter kisi a . Tabel 4.4 memberikan faktor konstanta rata-rata untuk garis-garis sudut lebih tinggi. Sebagai contoh, nilai $\sin^2 \theta = 0.7291$ ketika dibagi dengan faktor konstanta rata-rata 0,0458 didapatkan nilai $N = 16$ (lihat Tabel 4.4). Untuk setiap garis faktor konstantanya adalah $\lambda^2 / 4a^2 = \sin^2 \theta / N$ sehingga dari besaran ini parameter a bisa ditentukan. Sebagai pengganti pengambilan nilai rata-rata untuk mendapatkan nilai a (lima kolom pertama dalam Tabel 4.4), nilai hitung yang akurat diperoleh dari garis-garis dengan sudut sedikit tinggi. Sebagai contoh, nilai a yang dihitung adalah 3.612 \AA (lihat Tabel 4.5) didapatkan dari garis-garis tiga sudut tinggi terakhir pada Tabel 4.4.

Tabel 4.3. Penentuan faktor konstanta nilai $\sin^2 \theta / N$ untuk beberapa garis pertama

| S. No. | $\sin^2 \theta$ | $\sin^2 \theta / N$ | | | | | | Faktor konstanta rata-rata terendah untuk $N=3,4,8, \dots$ |
|--------|-----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | |
| 1 | 0.1378 | 0.0689 | 0.0459 | 0.0344 | 0.0255 | 0.0229 | 0.0172 | |
| 2 | 0.1839 | 0.0919 | 0.0613 | 0.0459 | 0.0367 | 0.0306 | 0.0229 | |
| 3 | 0.3663 | 0.01835 | 0.1221 | 0.0915 | 0.0732 | 0.0610 | 0.0457 | 0.0458 |
| 4 | 0.5014 | 0.2507 | 0.1671 | 0.1253 | 0.1003 | 0.0835 | 0.0626 | |

Tabel 4.4. Pengindeksan refleksi dan penentuan parameter kisi

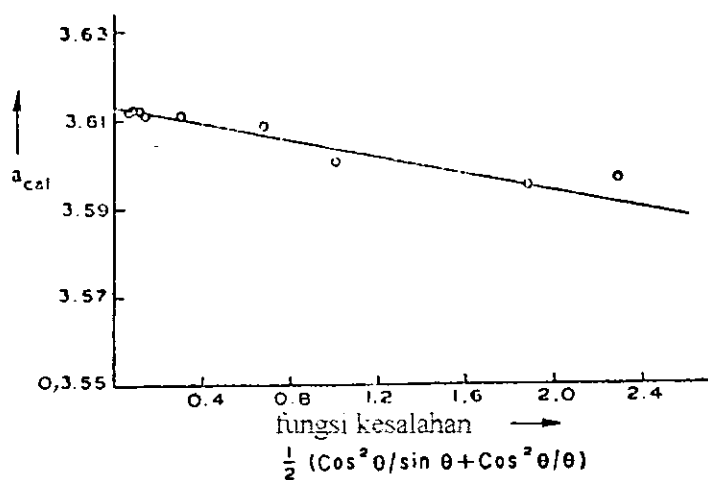
| S. No. | $\sin^2 \theta$ | N | (hkl) | $\sin^2 \theta/N$ $= \lambda^2/4a^2$ | a in \AA | Fungsi kesalahan: $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ |
|--------|-----------------|-----|----------------|---|---------------------|--|
| 1 | 0.1378 | 3 | (111) | 0.04593 | 3.5969 | 2.2948 |
| 2 | 0.1839 | 4 | (200) | 0.04597 | 3.5953 | 1.8748 |
| 3 | 0.3663 | 8 | (220) | 0.04580 | 3.6025 | 1.0117 |
| 4 | 0.5014 | 11 | (311) | 0.04558 | 3.6106 | 0.6700 |
| 5 | 0.5487 | 12 | (222) | 0.04573 | 3.6051 | 0.5740 |
| 6 | 0.7291 | 16 | (400) | 0.04556 | 3.6111 | 0.2913 |
| 7 | 0.8641 | 19 | }doublet (331) | 0.04547 | 3.6118 | 0.1302 |
| 8 | 0.8682 | 19 | | 0.04569 | 3.6122 | 0.1258 |
| 9 | 0.9091 | 20 | }doublet (420) | 0.04545 | 3.6126 | 0.0837 |
| 10 | 0.9141 | 20 | | 0.04570 | 3.6133 | 0.0788 |

Tabel 4.5. Parameter kisi a

| Sumber | Nilai a |
|------------------------------|--------------------|
| Dari tabel 4.4 | 3,612 \AA |
| Dari grafik (gambar 4.6) | 3,613 \AA |
| Standar nilai yang diketahui | 3,615 \AA |

Untuk menentukan parameter-parameter kisi secara akurat, digunakan grafik yang memplot parameter kisi terhadap sebuah fungsi kesalahan, seperti terlihat pada

Gambar 4.6.



Gambar 4.6. Grafik parameter kisi diplot terhadap fungsi kesalahan (Verma & Srivastava, 1982)

Sebuah garis lurus yang menghubungkan beberapa titik terhadap titik-titik sudut tinggi dilukis. Titik potong fungsi kesalahan terhadap sumbu ordinat memberikan nilai parameter kisi yang sangat akurat dimana sudut hamburan pada titik tersebut adalah $\theta = 90^\circ$.

Langkah selanjutnya adalah menentukan indeks h , k , dan l pada garis-garis tersebut. Pertama yang dilakukan adalah mencatat seluruh nilai N , kemudian memfaktorisasikan nilai N dengan coba-coba dalam bentuk $N = h^2 + k^2 + l^2$. Nilai h , k , dan l kemudian didapatkan dan nilai ini merepresentasikan indeks-indeks untuk garis yang berhubungan. Sebagai contoh, jika nilai $N = 3$, maka nilai h , k , dan l yang mungkin adalah 1, 1, dan 1 dan indeks dari garis tersebut adalah (111). Prosedur yang sama diikuti untuk semua nilai N yang lain, dan indeksnya telah dijabarkan dalam Tabel 4.4. Jadi setiap garis yang diobservasi bisa diindeks.

4.3. Penentuan Parameter-Parameter Kisi

Salah satu bagian terpenting dalam karakterisasi kristalografi dari material sembarang adalah menentukan parameter kisi seakurat mungkin. Metode serbuk sangat baik untuk tujuan ini karena parameter kisi secara langsung berhubungan dengan jarak antar bidang. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, parameter kisi dapat ditentukan secara akurat dari nilai d pada garis difraksi $\theta = 90^\circ$. Untuk jelasnya, mari kita tinjau persamaan Bragg berikut. Turunan pertama dari d terhadap sudut θ dari persamaan Bragg $2d \sin\theta = \lambda$, atau $d = 1/2 \lambda \operatorname{cosec} \theta$ adalah

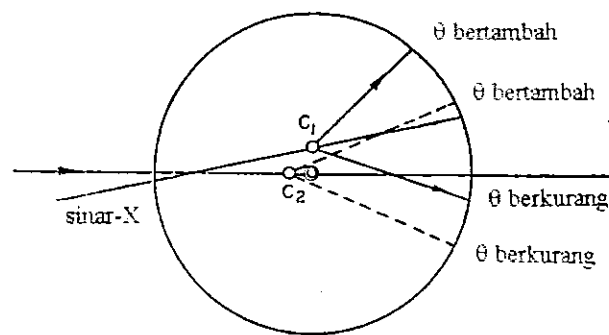
$$\delta d = -1/2 \lambda (\operatorname{cosec} \theta \cot \theta)(\delta \theta) = - (d \cot \theta) (\delta \theta) \quad (4-3)$$

Karena $\cot \theta = 0$ pada $\theta = \pi/2$ maka $\delta d/d = 0$ untuk $\theta = \pi/2$, artinya adalah kesalahan sembarang δd pada pengukuran nilai d menjadi hilang walaupun terdapat beberapa kesalahan dalam pengukuran nilai θ pada $\theta = \pi/2$. Bagaimanapun pada $\theta = \pi/2$, berkas-berkas difraksi yang dipantulkan searah sinar datang sehingga difraksi tidak mungkin dapat direkam.

Disamping penyusutan pada film, ada beberapa kesalahan yang mungkin terjadi dalam pengukuran nilai θ sehingga menyebabkan kesalahan dalam menghitung nilai d . Beberapa kesalahan yang penting untuk diketahui adalah (i) ketidaksesuaian sampel, (ii) biasan sinar-X oleh sampel, (iii) perpindahan dari garis serbuk jika direkam pada dua sisi berlawanan pada film, (iv) divergensi dari sinar-X, dan (v) absorpsi sinar-X oleh sampel.

Ketidaksesuaian dari sampel timbul sebagai akibat ketidaktepatan sumbu kamera dengan sumbu rotasi dari sampel. Seperti diperlihatkan pada Gambar 4.7, dua jenis sumber kesalahan mungkin terjadi. Pertama, sampel ditempatkan tegak lurus dengan sumbu yang menghubungkan pusat-pusat dari lubang masuk dan keluar sinar dari kamera. Pada posisi C_1 , garis-garis difraksi pada salah satu sisi dari film akan tertukar untuk sudut θ tinggi dan sisi yang lainnya untuk sudut θ rendah. Nilai rata-rata tidak akan berubah secara signifikan dari nilai yang benar. Namun, jika sampel dipertukarkan paralel terhadap sumbu ke arah sinar masuk (posisi C_2), dua garis difraksi yang berhubungan akan menjauh dan nilai θ bertambah dari nilai

yang sebenarnya. Sebaliknya, kasus pergeseran kearah sinar keluar nilai θ berkurang dari nilai yang sebenarnya. Analisis terhadap jenis kesalahan ini pada awalnya diperkenalkan oleh Bradley dan Jay yang menemukan bahwa kesalahan jenis ini sebanding dengan $\cos^2 \theta$ (Verma & Srivastava, 1982).



Gambar 4.7. Efek ketidaksesuaian sampel dengan sumbu kamera yang berhubungan dengan posisi kristal yang benar (Verma & Srivastava, 1982)

Kemudian mengenai biasan dari sinar-X biasanya kecil, karena indeks bias untuk semua material mendekati satu. Kesalahan jenis ini bisa diabaikan. Pergeseran garis yang sama yang direkam pada dua sisi yang berlawanan pada film, biasanya terjadi ketika salah satu berkas difraksi tidak memotong film tegaklurus atau ketika berkas yang fokusnya sangat tinggi digunakan. Kesalahan jenis ini dapat diatasi dengan menggunakan film berlapis atau dengan memindahkan emulsi dari salah satu sisi film dengan menarik film ketika film dibasahi.

Kesalahan yang disebabkan oleh divergensi dan absorpsi dari sinar-X lebih serius dan walaupun divergensi dan absorpsi ini menyebabkan efek yang berbeda. Pada kasus ini pusat dari garis serbuk tidak dapat diambil untuk merepresentasikan posisi Bragg yang benar. Ada beberapa usaha untuk menentukan bentuk fungsi kesalahannya dan fungsi ini telah ditemukan sesuai dengan hasil eksperimen yaitu

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right].$$

Menurut Verma & Srivastava (1982) fungsi ini

diperkenalkan oleh Nelson dan Riley.

Supaya dapat mengaplikasikan fungsi ini guna mengeliminasi semua sistem kesalahan untuk menentukan parameter kisi secara akurat, parameter kisi ditentukan untuk setiap nilai dari sudut Bragg θ (sebagai ilustrasi lihat Tabel 4.4 untuk sistem kristal kubik). Fungsi kesalahan untuk setiap nilai θ dicari berdasarkan persamaan

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right].$$

Grafiknya fungsi kesalahan ini kemudian diplot terhadap

nilai parameter kisi a seperti diperlihatkan pada Gambar 4.4. Garis lurus memberikan kecocokan terbaik antara beberapa titik yang digambar dengan nilai

parameter kisi a untuk $\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right] = 0$. Garis ini memberikan parameter

kisi yang sangat akurat pada sudut $\theta = 90^\circ$.

4.4. Pengindeksan pada Metoda Serbuk

Pengindeksan pada metode serbuk dapat dikategorikan atas dua kelompok, yaitu pengindeksan untuk unit sel yang diketahui dan pengindeksan untuk unit sel

yang tidak diketahui. Pada kasus pertama, pengindeksan agak sederhana dan pengindeksan dapat dikerjakan secara cepat tanpa bermakna ganda. Namun, bila unit sel tidak diketahui, penyelesaiannya sangatlah sukar dan digunakan metoda coba-coba untuk mengindeks garis-garis serbuk tersebut. Kita akan membahas metode pengindeksan jika unit sel diketahui. Ada dua prosedur yang dapat digunakan yaitu pengindeksan secara analitik dan pengindeksan secara grafik.

4.4.1. Pengindeksan Secara Analitik

Dalam kasus unit sel yang diketahui, pengindeksan dikerjakan dengan membandingkan nilai θ yang dihitung dengan yang diobservasi. Karena $\sin^2\theta$ adalah fungsi sederhana dari parameter kisi, lebih baik bekerja membandingkan nilai-nilai $\sin^2\theta$ dari pada nilai θ . Nilai $\sin^2\theta$ ditentukan dari pola serbuk. Kemudian daftar nilai $\sin^2\theta$ untuk beberapa indeks (hkl) untuk parameter unit sel yang diketahui dihitung. Bila nilai observasi dari $\sin^2\theta$ cocok dengan nilai $\sin^2\theta$ yang dihitung, garis serbuk mempunyai indeks hkl yang bersesuaian dengan nilai yang dihitung.

Perhitungan untuk nilai $\sin^2\theta$ dalam bentuk parameter kisi yang diketahui pada kasus kristal kubik sederhana akan dicontohkan di bawah ini dimana jarak

antar bidang d diberikan oleh rumus $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Karena $2d \sin\theta = \lambda$, maka

$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2}\right)(h^2 + k^2 + l^2) = \frac{\lambda^2 N}{4a^2}$. Nilai yang mungkin dari N diberikan pada

Tabel 4.6. Kemudian jika $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ dihitung dan hasilnya dikalikan dengan nilai yang mungkin dari N akan memberikan sekumpulan nilai $\sin^2\theta$ yang dihitung.

Tabel 4.6. Kemungkinan nilai $N(= h^2 + k^2 + l^2)$ untuk kisi kubik

| Primitive (P) | Face Centred (F) | Body Centred (I) |
|---------------|------------------|------------------|
| 1 | | |
| 2 | | 2 |
| 3 | 3 | |
| 4 | 4 | 4 |
| 5 | | |
| 6 | | 6 |
| 8 | 8 | 8 |
| 9 | | |
| 10 | | 10 |
| 11 | 11 | |
| 12 | 12 | 12 |
| 13 | | |
| 14 | | 14 |
| 16 | 16 | 16 |
| 17 | | |
| 18 | | 18 |
| 19 | 19 | |
| 20 | 20 | 20 |
| 21 | | |
| 22 | | 22 |
| 24 | 24 | 24 |
| 25 | | |
| 26 | | 26 |
| 27 | 27 | |
| 29 | | |
| 30 | | 30 |
| 32 | 32 | 32 |

Beberapa hal yang perlu dicatat dari Tabel 4.6. adalah bahwa beberapa nilai tertentu dari N terlarang, yaitu 7, 15, 23, 28, 31, dst., karena nilai ini tidak merepresentasikan nilai yang mungkin dari $N = h^2 + k^2 + l^2$ dimana h, k, l adalah bilangan bulat. Bagian terpenting yang bisa dicatat adalah bahwa distribusi nilai N untuk tiga sistem kubik P, F dan I berbeda. Kemudian pengujian secara hati-hati dari pola serbuk dilakukan untuk mengklasifikasi jenis dari kisi kubik. Pada kasus primitif sejumlah besar garis pada interval regular akan muncul, kecuali untuk nilai

terlarang diatas. Pada kasus kisi body-center (I), nilai yang mungkin dari N adalah 2, 4, 6, 8, 10, 12 dan seterusnya dan oleh karena itu termasuk beberapa garis akan terjadi, melalui susunan yang berulang secara teratur. Dari pengamatan visual, jika susunannya berulang, garis pada no. 7 ($N = 7$) hilang. Kisinya adalah kubik primitif. Untuk kisi bodi center kubik, garis pada No. 7 ($N=14$) ada. Pada sisi lain, pada kasus face center kubik, garis akan didistribusikan secara teratur. Dua garis pertama dengan $N = 3$ dan 4, akan berdekatan, tetapi garis $N= 8$ dan 11 akan berjauhan. Namun, jarak antara garis-garis berhubungan dengan $N = 4$ dan 8 dan untuk $N = 8$ dan 11 sama dekatnya. Jarak pola akan lebih dahulu berulang mulai dari nilai $N = 11, 12, 16$ dan 19.

Untuk sistem bukan kubik, maka prosedur pengindeksan akan berbeda dengan sistem kubik. Sebagai contoh, untuk sistem tetragonal, hubungan $\sin^2 \theta$ dengan indeks h, k, l adalah sebagai berikut :

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2}\right)(h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}l^2 \quad (4-4)$$

dimana a dan c adalah parameter kisi. Misalkan $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ sebagai A dan $\frac{\lambda^2}{4c^2}$ maka persamaan menjadi

$$\sin^2 \theta = A (h^2 + k^2) + B (l^2) \quad (4-5)$$

Untuk menghitung nilai $\sin^2 \theta$ untuk set yang berbeda dari indeks (hkl) , sebuah tabel dibuat yang berisi dengan kolom nilai yang mungkin dari A dan kolom nilai

yang mungkin dari B seperti terlihat pada Tabel 4.7. Kemudian nilai $\sin^2 \theta$ tertentu dapat dicari dengan penambahan yang sesuai dengan kedua set diatas. Sebagai contoh, untuk sistem tetragonal dengan $A = x$ dan $B = y$, nilai dari $\sin^2 \theta$ dapat dihitung. Tabel 4.7. memperlihatkan nilai yang mungkin dari $\sin^2 \theta$ yang dapat dihitung. Nilai $\sin^2 \theta$ yang dihitung kemudian dibandingkan dengan nilai eksperimen dan indeks h, k, l yang ditandakan dengan garis yang diobservasi.

Tabel 4.7. Nilai yang mungkin dari $\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2) + B(l^2)$ untuk $A=x$ dan $B=y$

| l | h, k | | | | | | | |
|---|------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 0,0 | 1,0 | 1,1 | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 3,0 | 3,1 |
| 0 | 0 | x | 2x | 4x | 5x | 8x | 9x | 10x |
| 1 | y | x-y | 2x-y | 4x-y | 5x-y | 8x-y | 9x-y | 10x-y |
| 4 | 4y | x-4y | 2x-4y | 4x+4y | 5x-4y | 8x-4y | 9x-4y | 10x-4y |
| 3 | 9y | x-9y | 2x+9y | 4x+9y | 5x+9y | 8x+9y | 9x+9y | 10x+9y |
| 4 | 16y | x+16y | 2x+16y | 4x-16y | 5x-16y | 8x+16y | 9x-16y | 10x+16y |

Prosedur yang sama dengan yang diatas dilakukan untuk pengindeksan garis pada sistem trigonal (sistem heksagonal dan rhombohedral) dan sistem orthorombik. Persamaan yang dipakai untuk sistem ini adalah sebagai berikut :

Untuk sistem Heksagonal dan rhombohedral:

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{3a^2}\right)(h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}l^2 \quad (4-6)$$

Untuk sistem orthorombik :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (4-7)$$

Pada kasus sistem monoklinik dan sistem triklinik perumusan $\sin^2 \theta$ diberikan dalam bentuk $1/d^2$ yaitu :

$$1/d^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2lhc^* a^* \cos \beta^* \quad (4-8)$$

dan untuk sistem monoklinik, unit sel didefinisikan sehingga sumbu b tegak lurus dengan sumbu a dan c.

Untuk sistem triklinik :

$$1/d^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \beta^* \quad (4-9)$$

dimana a^*, b^*, c^* dan $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ adalah parameter kisi balik.

4.4.2. Pengindeksan Secara Grafik

Selain pengindeksan secara analitik, dimungkinkan juga menggunakan metode grafik dalam pengindeksan (unit sel diketahui). Untuk mengindeks secara eksperimental pola serbuk yang diamati, jarak d diplot dan dibandingkan secara langsung dengan kurva teoritik dan kemudian kedua kurva dicocokkan.

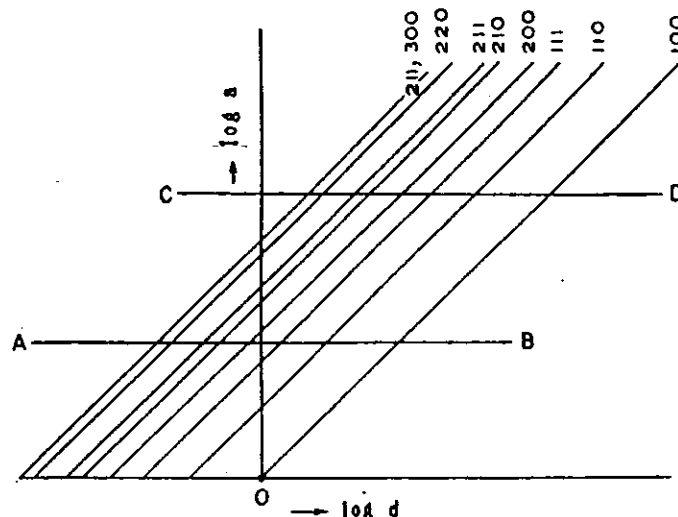
Sebagai ilustrasi akan diberikan contoh untuk sistem kubik dan sistem tetragonal dibawah ini. Untuk sistem kubik ketahui

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

atau

$$d = (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} a = N^{-1/2} a \quad (4-10)$$

Sekarang jumlah dari tiga bilangan bulat yang dikuadratkan hanya dapat mempunyai nilai-nilai 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8,..... Jumlah 7, 15, 23,..... yang dinyatakan dengan $4m(8n-7)$ dimana m dan n adalah bilangan bulat, terlarang karena nilai ini tidak ada untuk $h^2 + k^2 + l^2$. Nampak bahwa N mempunyai set nilai yang sama untuk sistem kubik yang berbeda. Perbedaan nilai d akan memberikan faktor skala yang tergantung pada parameter kisi a seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8. Variasi log d terhadap log a dalam kasus kristal kubik (Verma & Srivastava, 1982)

Untuk sistem kubik dari persamaan dapat ditulis

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4-11)$$

kita memperoleh bahwa $\log d = \log a - 1/2 \log (h^2 + k^2 + l^2)$. Persamaan ini merepresentasikan sebuah garis lurus antara $\log d$ dan $\log a$ yang mempunyai kemiringan 45° dan memotong pada nilai $-1/2 \log (h^2 + k^2 + l^2)$ pada sumbu d seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.7. Beberapa garis pada grafik ini seperti garis AB atau CD berhubungan dengan sebuah set nilai dari $\log d$ untuk nilai tertentu dari $\log a$. Gambaran yang unik dari grafik ini adalah bahwa perpotongan pada garis AB dan CD adalah sama dan garis-garis ini hanya secara relatif digantikan. Untuk menggunakan grafik untuk mengindeks garis-garis difraksi, secara eksperimental nilai d yang diobservasi ditandai pada kertas bergaris yang ditempatkan paralel dengan sumbu x . Dengan kemiringan yang sesuai paralel dengan sumbu x dan sumbu y , didapatkan kesesuaian antara nilai yang diobservasi dan nilai yang diplot. Kesesuaian nilai dari garis-garis serbuk kemudian dibaca secara langsung dari kurva standar.

Contoh selanjutnya adalah untuk sistem tetragonal. Hubungan antara jarak antar bidang d dengan parameter kisi diberikan oleh

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-12)$$

Dengan memisalkan $c/a = x$, pers. (4-12) dapat ditulis

$$d^2 = \frac{a^2}{\left(h^2 + k^2 + \frac{l^2}{x^2} \right)} \quad (4-13)$$

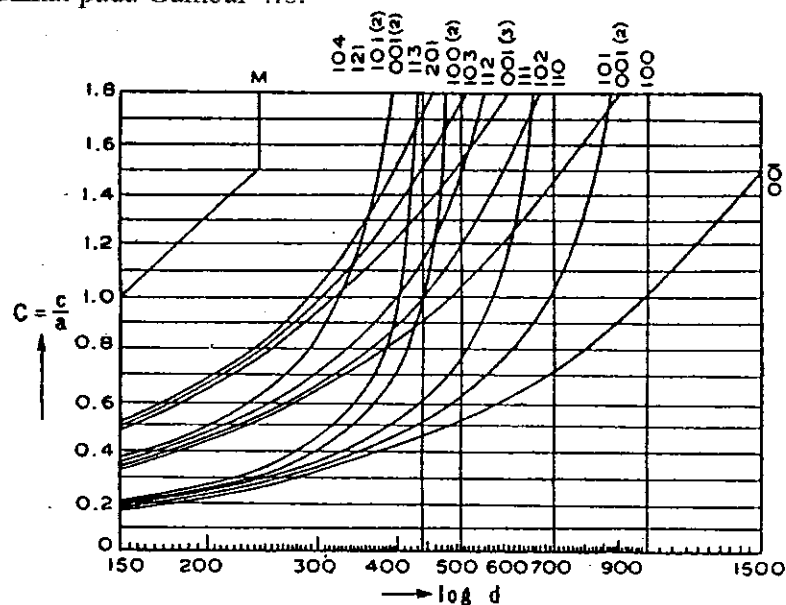
Dengan menglogaritmakan kedua sisi maka :

$$2 \log d = 2 \log a - \log \left(h^2 + k^2 + \frac{l^2}{x^2} \right) \quad (4-14)$$

Sisi kanan dari pers. (4-14) diatas telah mengandung a dalam $x = c/a$, hal ini mungkin untuk menyatakan $a = 1$ atau $\log a = 0$ dan persamaan menjadi :

$$2 \log d = - \log \left(h^2 + k^2 + \frac{l^2}{x^2} \right) \quad (4-15)$$

Hull dan Davey dikutip Verma dan Srivastava (1982) memperkenalkan sebuah grafik untuk sistem tetragonal dengan memplot $\log d$ dalam bentuk $x = c/a$. Grafik tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.9. Chart Hull-Davey untuk sistem tetragonal
(Verma & Srivastava, 1982)