

# DIFRAKSI KRISTAL dan KISI RESIPROK

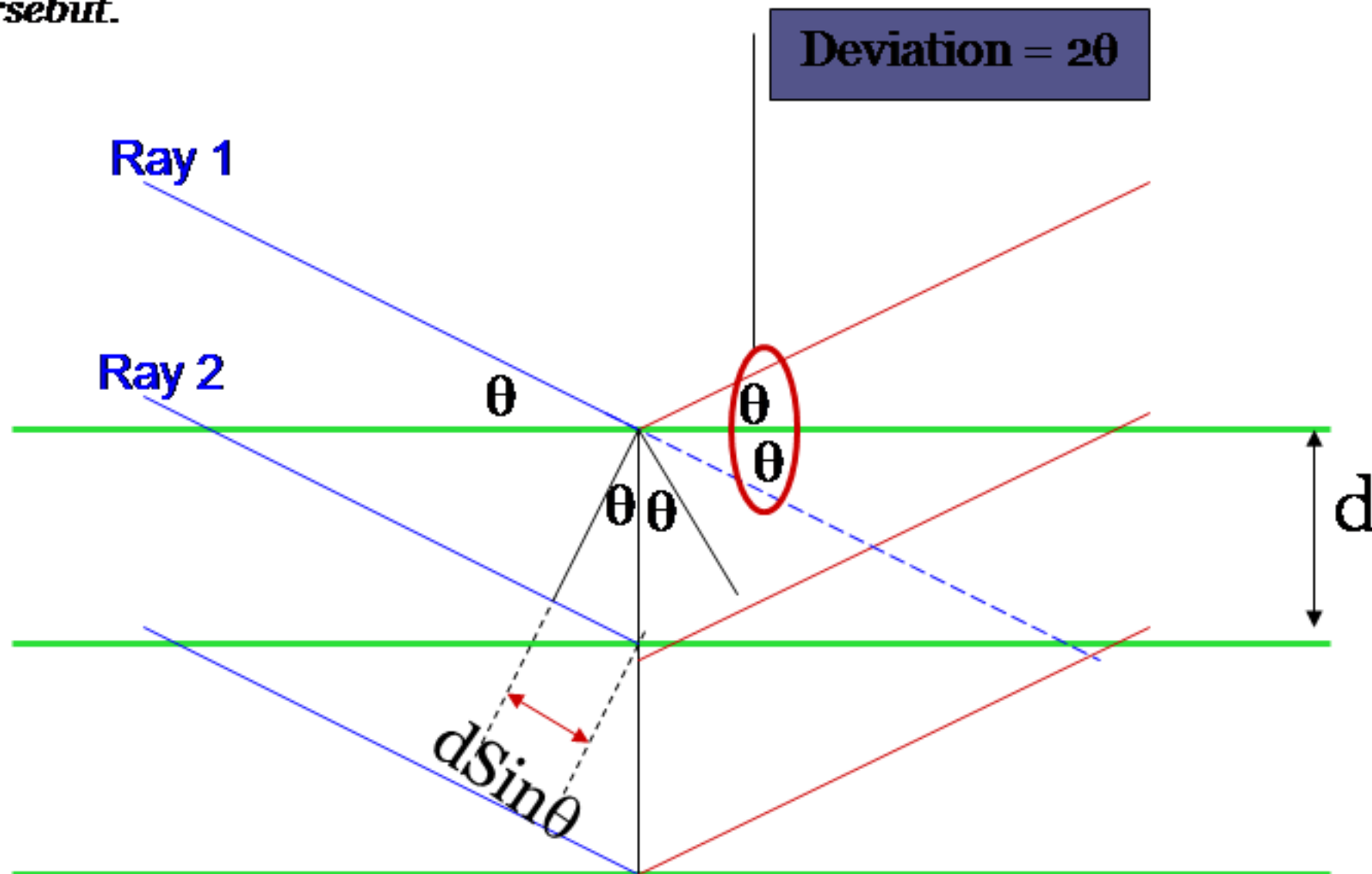
RitaPrasetyowati 3/7/2012

**Rita Prasetyowati**  
**Fisika FMIPA UNY**  
**2012**

Misal ditinjau dua berkas sinar-x yang mengenai atom-atom pada bidang kristal (hkl) pada gambar.

Berkas sinar pertama dan kedua memiliki beda lintasan sebesar ( $2d \sin \theta$ ) untuk sampai pada titik pengamat.

Agar terjadi interferensi yang *konstruktif* (saling menguatkan), maka beda lintasan yang bersangkutan haruslah merupakan kelipatan bulat dari panjang gelombang sinar-x tersebut.



- The path difference between ray 1 and ray 2 =  $2d \sin \theta$
- For constructive interference:  $n\lambda = 2d \sin \theta$

## Syarat Bragg

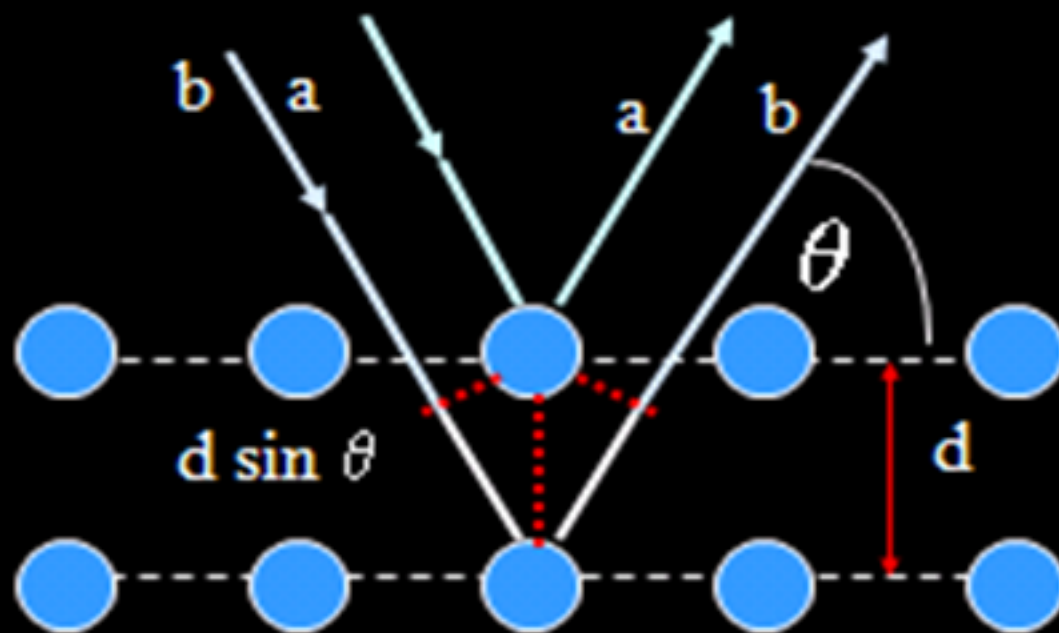
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad ; n = 1, 2, 3, \dots$$

$d$  : jarak antar bidang (hkl) yang sama

$\theta$  : sudut difraksi

$\lambda$  : panjang gelombang sinar-x yang digunakan.

## Hukum Bragg's



Ketika sinar X melalui kristal, beda lintasan sinar a dan sinar b yang dipantulkan oleh atom atom kristal NaCl adalah  $2 d \sin \theta$

Interferensi saling memperkuat kedua sinar pantul itu terjadi bila beda lintasan sama dengan kelipatan bulat dari panjang gelombang sinar X.

**Sehingga:**

$$m \lambda = 2 d \sin \theta$$

$m$  = orde

$\lambda$  = panjang gelombang

$d$  = jarak antar atom

$\theta$  = sudut antara sinar datang dengan garis mendatar

Pada difraktometer sinar-x, posisi kristal sedemikian sehingga pengukuran dilakukan pada sudut  $2\theta$ , yaitu sudut yang dibentuk oleh sinar hambur.

Pengukuran tersebut menghasilkan data intensitas berkas sinar hambur ( $I$ ) dan sudut difraksi ( $2\theta$ ).

Dari data itu, dapat dihitung jarak antar bidang dari bidang-bidang yang mendifraksikan berkas sinar-x.

→ melalui difraksi sinar-x dapat diketahui beberapa parameter kisi dan struktur kristal dari cuplikan yang diamati.

Struktur kristal mempunyai 2 kisi, yaitu kisi kristal dan kisi resiprok

jika kristal di sinari dengan sinar-x, maka akan dihasilkan pola difraksi yang merupakan peta kisi resiprok kristal tersebut.

Bila sinar-x mengenai kristal sebagai kisi nyata, maka di hasilkan pola difraksi yang berbentuk kisi resiprok

Jika suatu kristal terdiri dari atom-atom yang tersusun secara teratur dan periodik dalam ruang dan jarak antar atom hampir sama dengan panjang gelombang sinar-x, maka kristal tersebut dapat berfungsi sebagai kisi-kisi yang menghamburkan cahaya.

Sinar-x mempunyai panjang gelombang yang mendekati jarak antar atom, maka difraksi dapat terjadi kalau kristal dikenai oleh sinar-x.



## Difraksi dan Kisi Resiprok

Sel satuan (unit cell) kristal dibangun oleh vektor-vektor basis  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  dan  $\mathbf{a}_3$ .

Kisi dalam ruang (real/nyata) tiga dimensi tersebut disebut *kisi langsung (direct-lattice)*.

*Sebaliknya, dapat didefinisikan kisi balik (reciprocal-lattice) yang dibangun oleh vektor-vektor basis dalam ruang balik  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ , dan  $\mathbf{b}_3$ , menurut hubungan :*

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/V_{prim}) (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

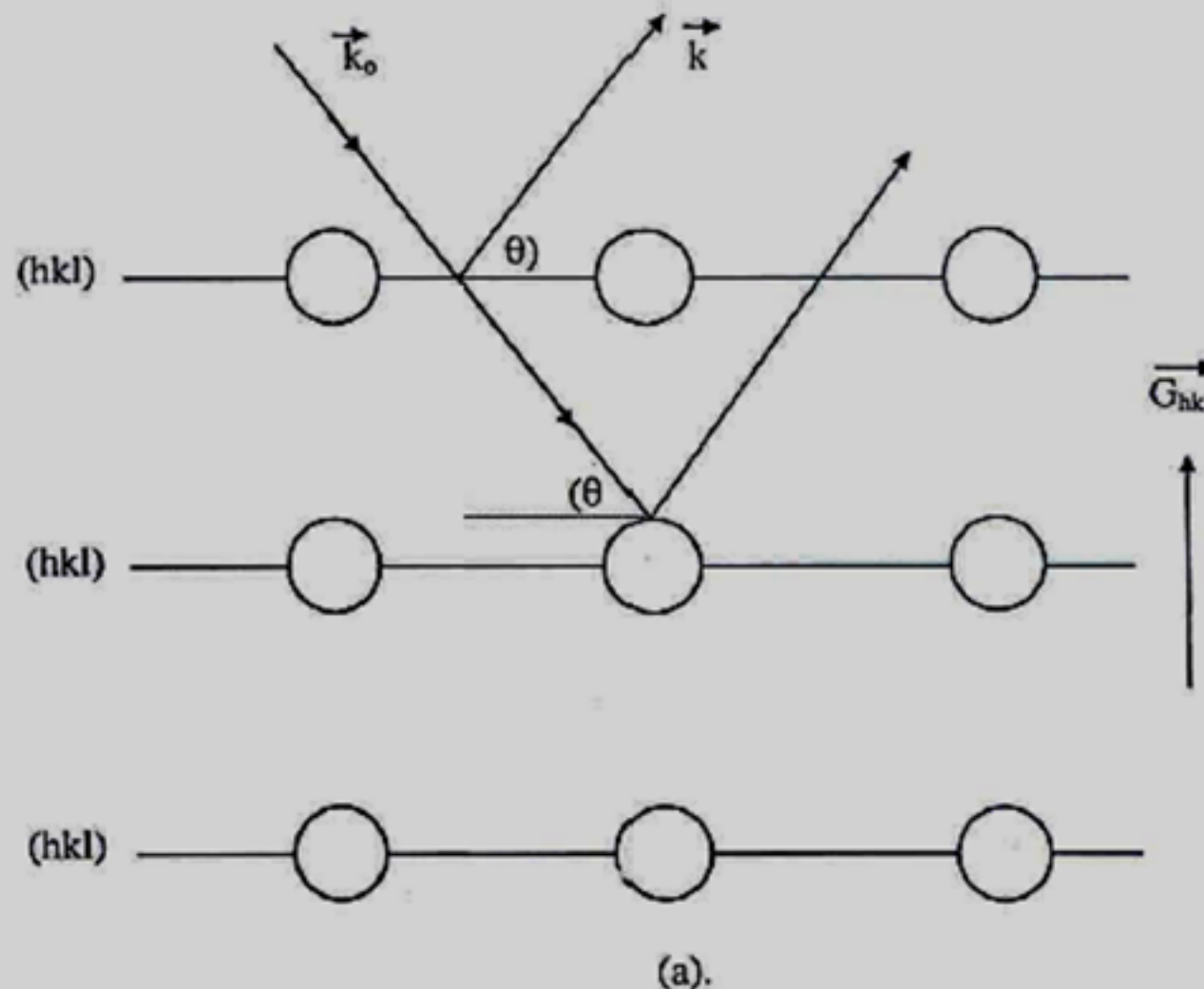
$$\mathbf{b}_2 = (2\pi/V_{prim}) (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)$$

$$\mathbf{b}_3 = (2\pi/V_{prim}) (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$$

$$V_{prim} = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$$

Vektor dalam kisi resiprok  $G_{hkl}$  (semacam vektor translasi  $T$  dalam kisi langsung) dinyatakan sebagai berikut :

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

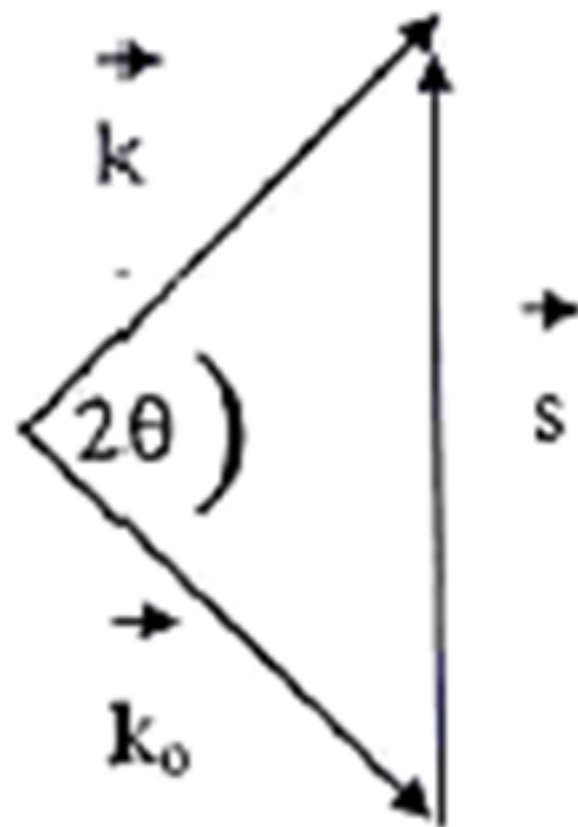


$\mathbf{k}_0$  : vektor gelombang datang

$\mathbf{k}$  : vektor gelombang hambur

$\mathbf{G}_{hkl}$  : vektor normal bidang

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}$$



$\mathbf{k}_0$  : vektor gelombang datang

$\mathbf{k}$  : vektor gelombang hambur

$\mathbf{s}$  : vektor hamburan

$$\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$$

hamburan dianggap elastik :  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$

$$s = |\mathbf{s}| = 2k \sin \theta = 2 |\mathbf{k}| \sin \theta$$

Jika dinyatakan dalam vektor normal (tegak lurus) bidang (hkl) :

$$\mathbf{s} = 2k \sin \theta \hat{G}_{hkl}$$

$$s \parallel \hat{G}_{hkl}$$

$$\hat{G}_{hkl} = \frac{G_{hkl}}{|G_{hkl}|}$$

## Tujuan

Menentukan/mempelajari struktur kristal secara eksperimen

## Syarat agar terjadi difraksi pada kristal :

Menggunakan gelombang radiasi dengan panjang gelombang yang *seorde dengan jarak antar atom dalam kristal (dalam angstrom)* .

Dengan mengetahui puncak-puncak difraksi dari gelombang yang dipantulkan oleh *bidang kristal (lebih tepat atom-atom pada bidang)*, maka struktur kristal dari cuplikan yang bersangkutan dapat dipelajari atau mungkin dapat di-rekonstruksi.

$$\begin{aligned}
 s &= (4\pi / \lambda) \sin \theta \{d_{hkl} / 2\pi\} G_{hkl} \\
 &= \left[ \frac{2d_{hkl} \sin \theta}{\lambda} \right] G_{hkl}
 \end{aligned}$$

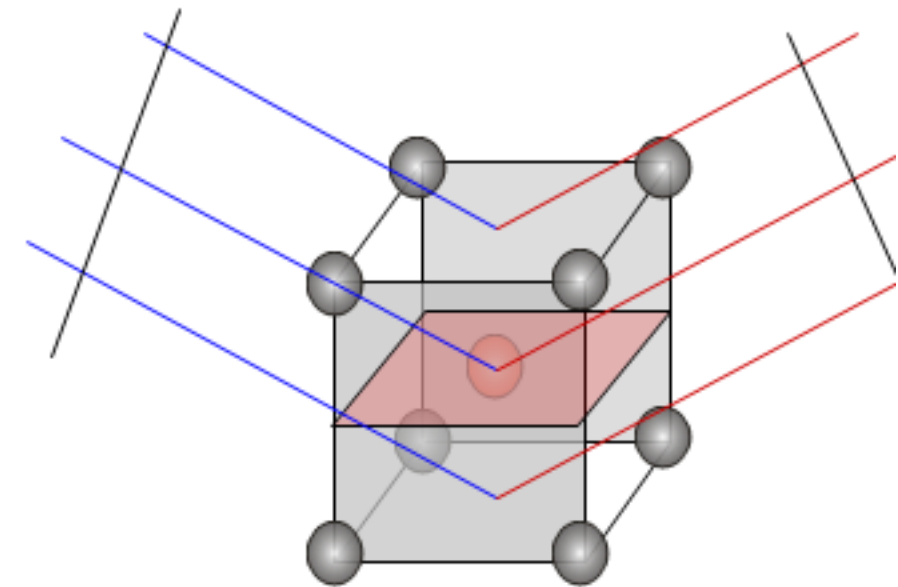
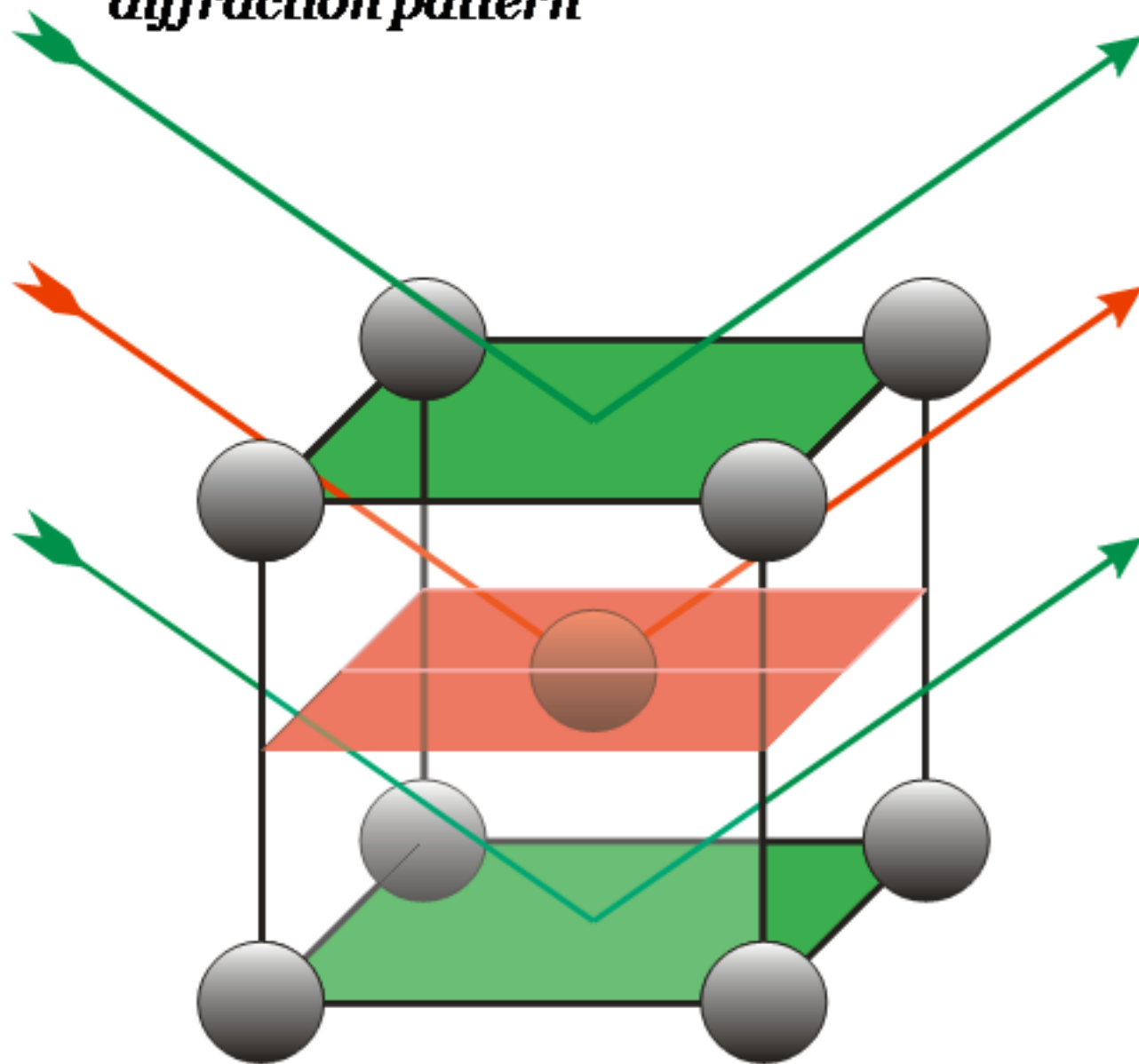
mengingat kembali syarat Bragg :  $2d \sin \theta = \lambda$ , maka :

$$s = G_{hkl}$$

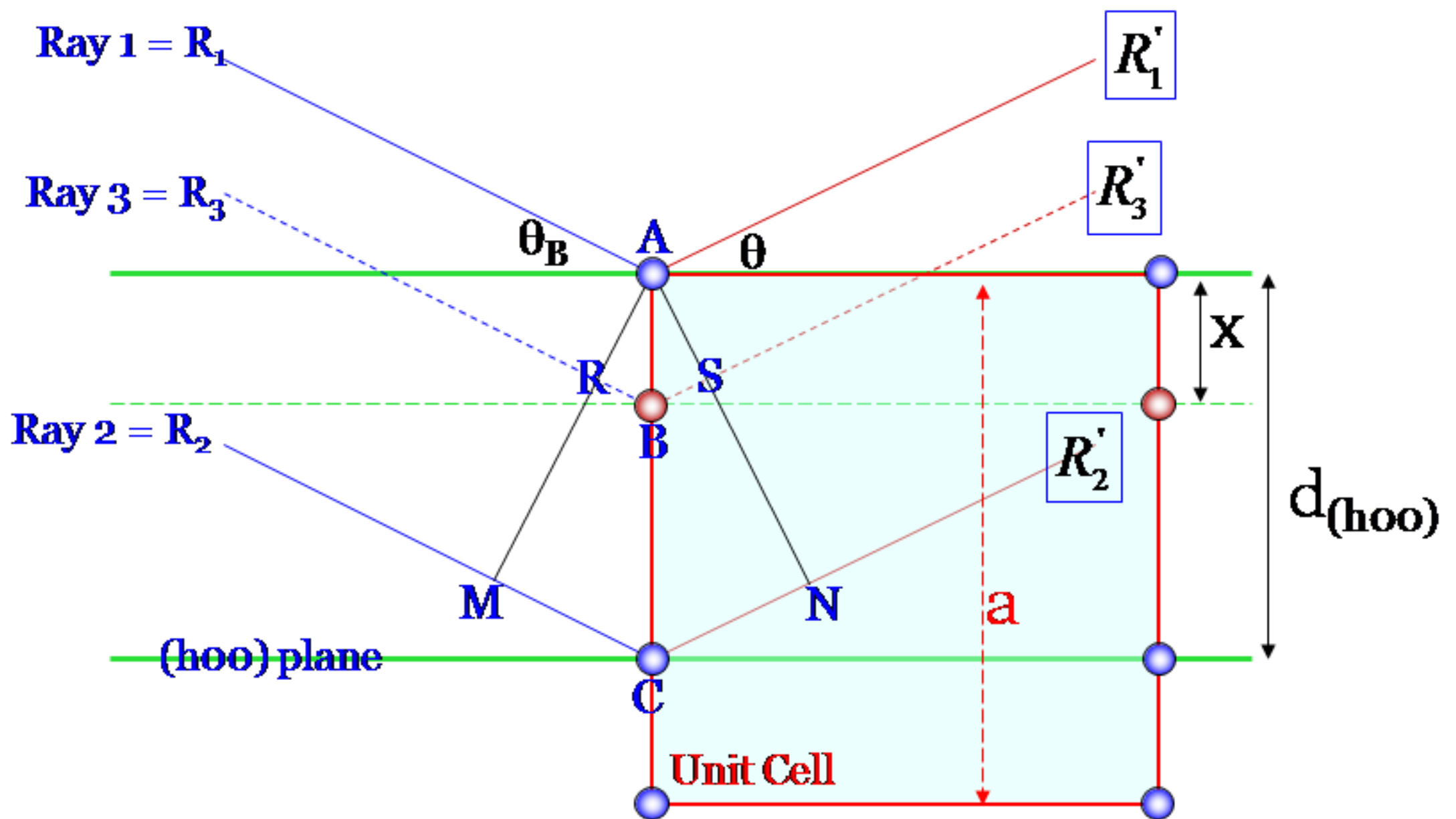
→ syarat Bragg dalam ungkapan vektor hamburan dan vektor dalam kisi resiprok.

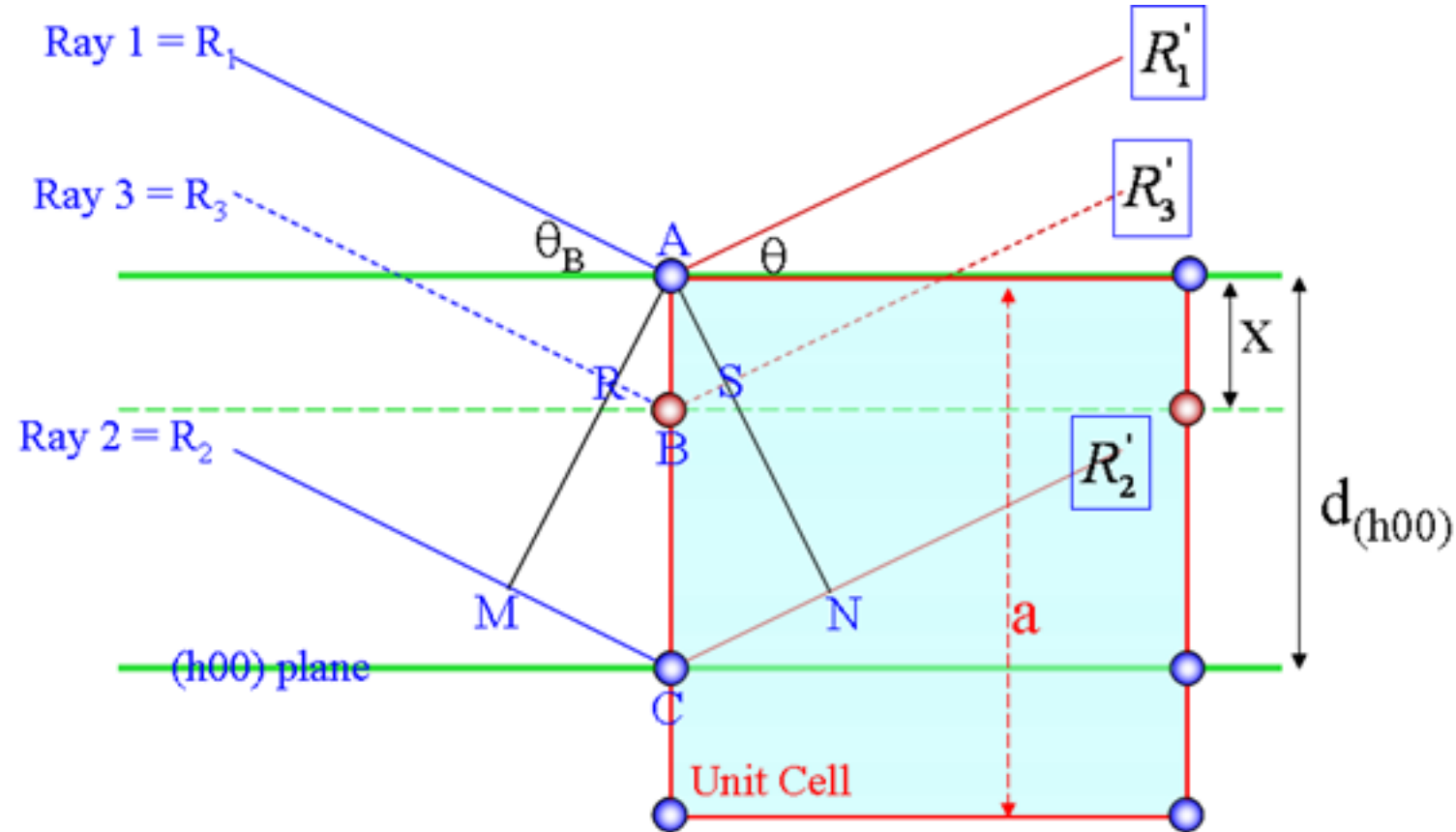
## C Scattering by the Unit cell (uc)

- **Coherent Scattering**
- **Unit Cell (UC) is representative of the crystal structure**
- **Scattered waves from various atoms in the UC interfere to create the diffraction pattern**



**The wave scattered from the middle plane is out of phase with the ones scattered from top and bottom planes**





$$AC = d_{h00} = \frac{a}{h}$$

$$MCN :: AC :: \lambda$$

$$RBS :: AB :: x$$

$$\frac{AB}{AC} = \frac{x}{\lambda} = \frac{x}{a/h}$$

$$\delta_{R_1 R_2} = MCN = 2d_{h00} \sin(\theta) = \lambda$$

$$\delta_{R_1 R_3} = RBS = \frac{AB}{AC} \lambda = \frac{x}{a/h} \lambda$$

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$$

$$\varphi \frac{\lambda}{2\pi} = \delta$$

$$\varphi_{R_1 R_3} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{x}{a/h} \lambda = 2\pi h \frac{x}{a}$$

$\frac{x}{a} \rightarrow$  fractional coordinate  $\rightarrow x'$

$$\varphi_{R_1 R_3} = 2\pi h x'$$

Extending to 3D  $\varphi = 2\pi(h x' + k y' + l z')$   $\rightarrow$  Independent of the shape of U

Note:  $R_1$  is from corner atoms and  $R_3$  is from atoms in additional positions in UC



*In complex notation*

$$\varphi = 2\pi(hx' + ky' + lz') \longrightarrow E = Ae^{i\varphi} = fe^{i[2\pi(hx' + ky' + lz')]}$$

- If atom B is different from atom A → the amplitudes must be weighed by the respective atomic scattering factors ( $f$ )
- The resultant amplitude of all the waves scattered by all the atoms in the UC gives the scattering factor for the unit cell
- The unit cell scattering factor is called the **Structure Factor ( $F$ )**

Scattering by an unit cell =  $f$ (position of the atoms, atomic scattering factors)

$$F = \text{Structure Factor} = \frac{\text{Amplitude of wave scattered by all atoms in uc}}{\text{Amplitude of wave scattered by an electron}}$$

$$I \propto F^2$$

$$F_n^{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\varphi_j} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i[2\pi(hx'_j + ky'_j + lz'_j)]}$$

For  $n$  atoms in the UC

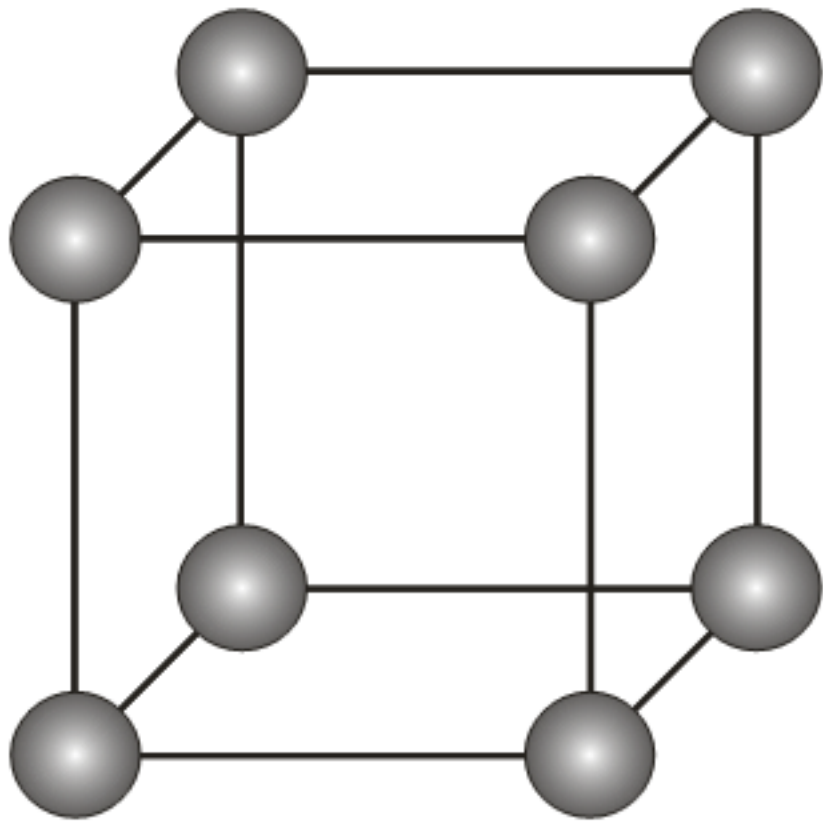
Structure factor is independent of the *shape* and *size* of the unit cell

*If the UC distorts so do the planes in it!*

# Structure factor calculations

## Simple Cubic

A Atom at (0,0,0) and equivalent positions



$$e^{ni\pi} = (-1)^n$$

$$e^{(\text{odd } n) i\pi} = -1$$

$$e^{(\text{even } n) i\pi} = +1$$

$$e^{ni\pi} = e^{-ni\pi}$$

$$\frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} = \text{Cos}(\theta)$$

$$F = f_j e^{i\varphi_j} = f_j e^{i[2\pi(h x'_j + k y'_j + l z'_j)]}$$

$$F = f e^{i[2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)]} = f e^0 = f$$

$$F^2 = f^2$$

$\Rightarrow F$  is independent of the scattering plane (h k l)

**B** Atom at (0,0,0) & (1/2, 1/2, 0) and equivalent positions

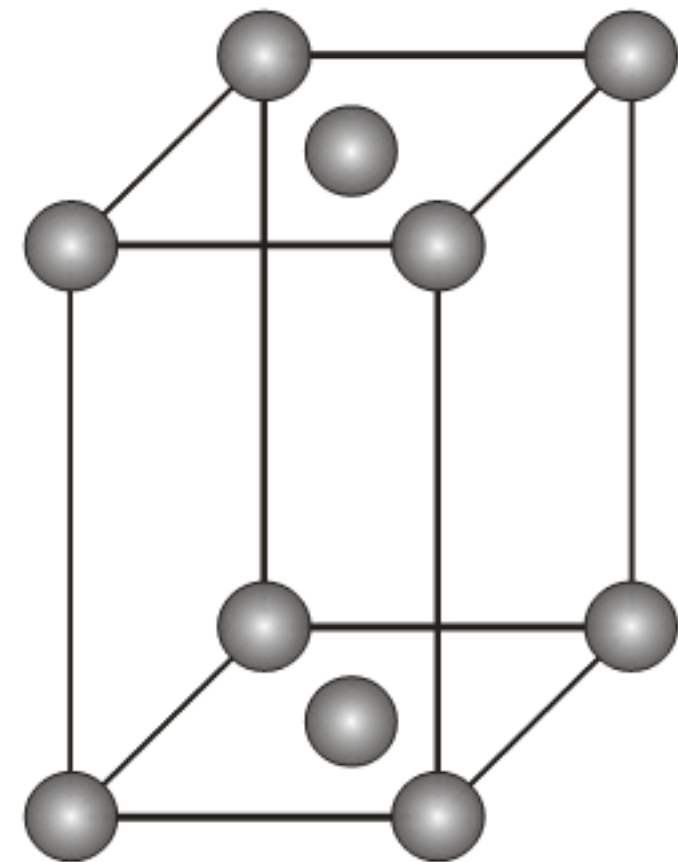
**C-centred Orthorhombic**

$$F = f_j e^{i\phi_j} = f_j e^{i[2\pi(h x'_j + k y'_j + l z'_j)]}$$

$$F = f e^{i[2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)]} + f e^{i[2\pi(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0)]}$$

$$= f e^0 + f e^{i[2\pi(\frac{h+k}{2})]} = f[1 + e^{i\pi(h+k)}]$$

**Real**



$$F = f[1 + e^{i\pi(h+k)}]$$

(h + k) even  
 Both even or both odd

Mixture of odd and even  
 (h + k) odd

$$F = 2f$$

$$F^2 = 4f^2$$

e.g. (001), (110), (112); (021), (022), (023)

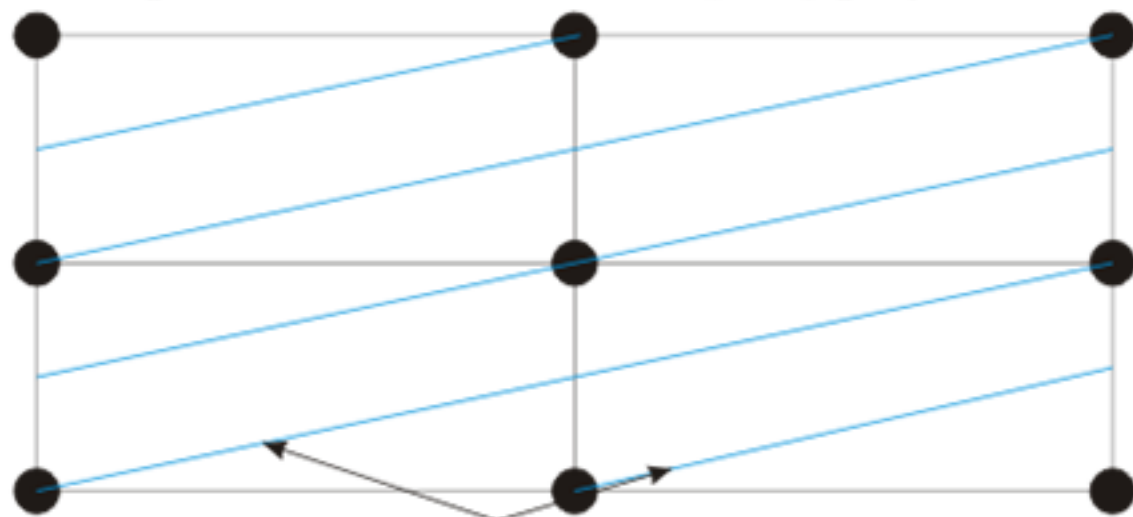
$$F = 0$$

$$F^2 = 0$$

e.g. (100), (101), (102); (031), (032), (033)

$\Rightarrow F$  is independent of the  $l$  index

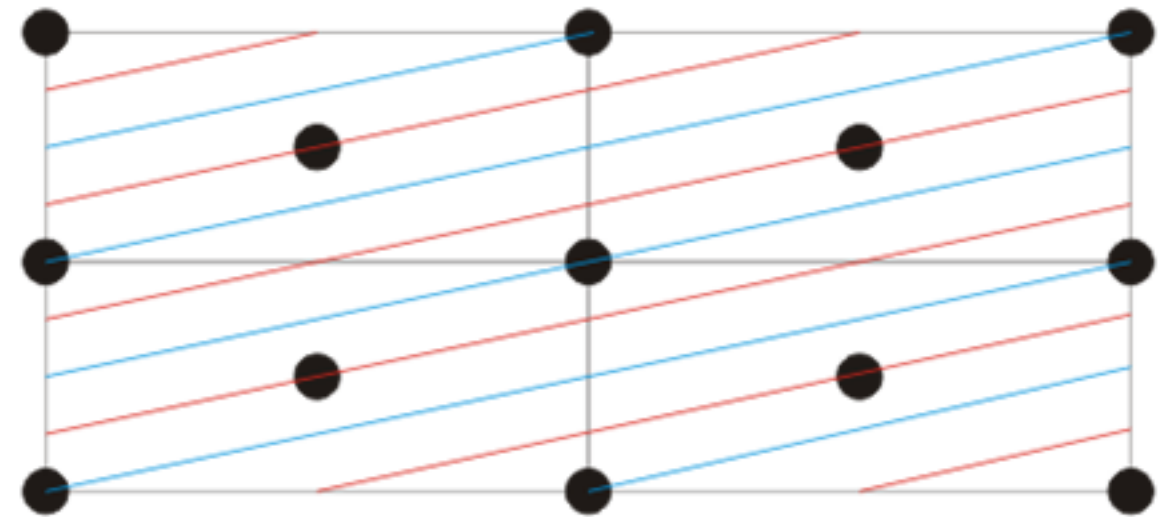
*Simple Orthorhombic lattice [001] projection*



*Trace of (210) planes*

*These (210) planes form a translationally equivalent set: pass through all lattice points*

*C-Centred Orthorhombic lattice [001] projection*



*To form a translationally equivalent set of planes (passing through all lattice points) the red set of planes have to be drawn*

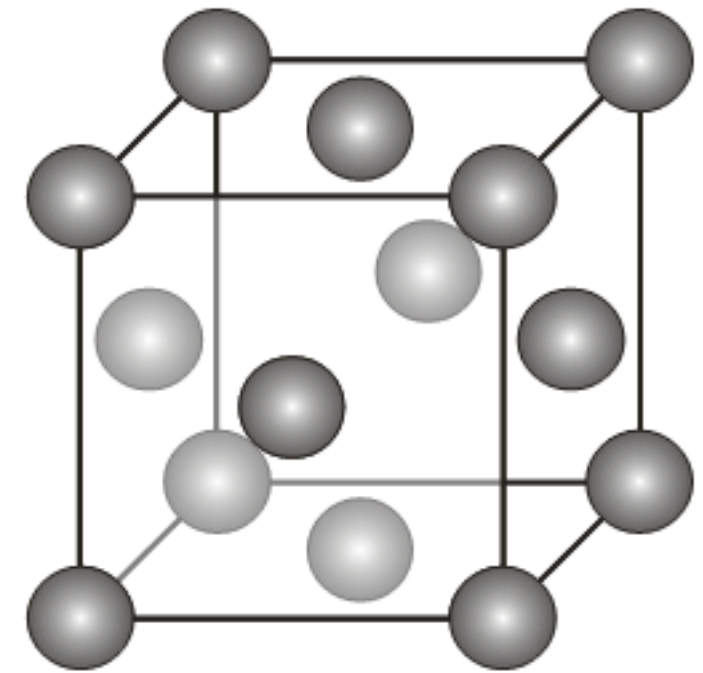
- **If the blue planes are scattering in phase then on C-centering the red planes will scatter out of phase (with the blue planes- as they bisect them) and hence the (210) reflection will become extinct**
- **This analysis is consistent with the extinction rules:  $(h + k)$  odd is absent**

D Atom at (0,0,0) & (1/2, 1/2, 0) and equivalent positions

Face Centred Cubic

$$F = f_j e^{i\phi_j} = f_j e^{i[2\pi(h x'_j + k y'_j + l z'_j)]}$$

(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)



$$F = f \left[ e^{i[2\pi(0)]} + e^{i[2\pi(\frac{h+k}{2})]} + e^{i[2\pi(\frac{k+l}{2})]} + e^{i[2\pi(\frac{l+h}{2})]} \right]$$

$$= f [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}]$$

Real

$$F = f [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}]$$

(h, k, l) unmixed

$$F = 4f$$

$$F^2 = 16f^2$$

e.g. (111), (200), (220), (333), (420)

(h, k, l) mixed

$$F = 0$$

$$F^2 = 0$$

e.g. (100), (211); (210), (032), (033)

Two odd and one even (e.g. 112); two even and one odd (e.g. 122)

**Mixed indices***Two odd and one even (e.g. 112); two even and one odd (e.g. 122)*

Mixed indices	CASE	h	k	l
	A	o	o	e
	B	o	e	e

$$\text{CASE A: } [1 + e^{i\pi(e)} + e^{i\pi(o)} + e^{i\pi(o)}] = [1 + 1 - 1 - 1] = 0$$

$$\text{CASE B: } [1 + e^{i\pi(o)} + e^{i\pi(e)} + e^{i\pi(o)}] = [1 - 1 + 1 - 1] = 0$$

**(h, k, l) mixed** 

$F = 0$

$F^2 = 0$

*e.g. (100), (211); (210), (032), (030)***Unmixed indices***All odd (e.g. 111); all even (e.g. 222)*

Unmixed indices	CASE	h	k	l
	A	o	o	o
	B	e	e	e

$$\text{CASE A: } [1 + e^{i\pi(e)} + e^{i\pi(e)} + e^{i\pi(e)}] = [1 + 1 + 1 + 1] = 4$$

$$\text{CASE B: } [1 + e^{i\pi(o)} + e^{i\pi(o)} + e^{i\pi(o)}] = [1 + 1 + 1 + 1] = 4$$

**(h, k, l) unmixed** 

$F = 4f$

$F^2 = 16f^2$

*e.g. (111), (200), (220), (333), (420)*

Sumber radiasi yang dapat digunakan untuk keperluan difraksi kristal meliputi :

- ✓ sinar- $x$
- ✓ berkas neutron termal
- ✓ berkas elektron

*Difraksi dapat terjadi bilamana panjang gelombang berkas radiasinya sekitar 1 angstrom.*

## Sinar-x

Radiasi sinar-x dibangkitkan oleh tabung sinar-x. Spektrum keseluruhan dari sinar-x bersifat polikhromatis (spektrum malar dan karakteristik).

Untuk keperluan difraksi digunakan spektrum karakteristik dengan intensitas yang terkuat, biasanya spektrum  $K^\alpha$ .

Agar berkas sinar-x benar-benar monokhromatis diperlukan filter.

Bahan filter bergantung pada panjang gelombang spektrum  $K^\alpha$  yang akan dipakai.



Sinar-X adalah radiasi EM dengan panjang gelombang berorde  $1\text{\AA}$ .

Energi sinar-X cukup tinggi, antara 200 eV sampai 1 MeV.

Sinar-X diproduksi dengan menggunakan hubungan interaksi antara bagian luar elektron dengan elektron kulit atom di dalamnya.

→ Menembakkan elektron cepat pada logam (anoda) yang berada pada ruang vakum.

→ Berkas elektron dihasilkan oleh katoda yang dipanaskan dengan filamen

→ Berkas elektron tertarik menuju anoda karena adanya beda potensial

→ Interaksi antara elektron berenergi  $E_k$  dengan logam anoda menyebabkan terjadinya pancaran sinar-X

Radiasi yang dipancarkan : radiasi spektrum kontinu dan radiasi spektrum diskret.

Radiasi spektrum kontinu : rentang gelombang lebar, energi radiasi naik seiring bertambahnya nomor atom dan sebanding dgn kuadrat tegangan.

→ Terjadi karena perlambatan mendadak gerak elektron dari katoda ketika mendekati anoda oleh gaya elektrostatis antar elektron tsb dgn elektron pada anoda.

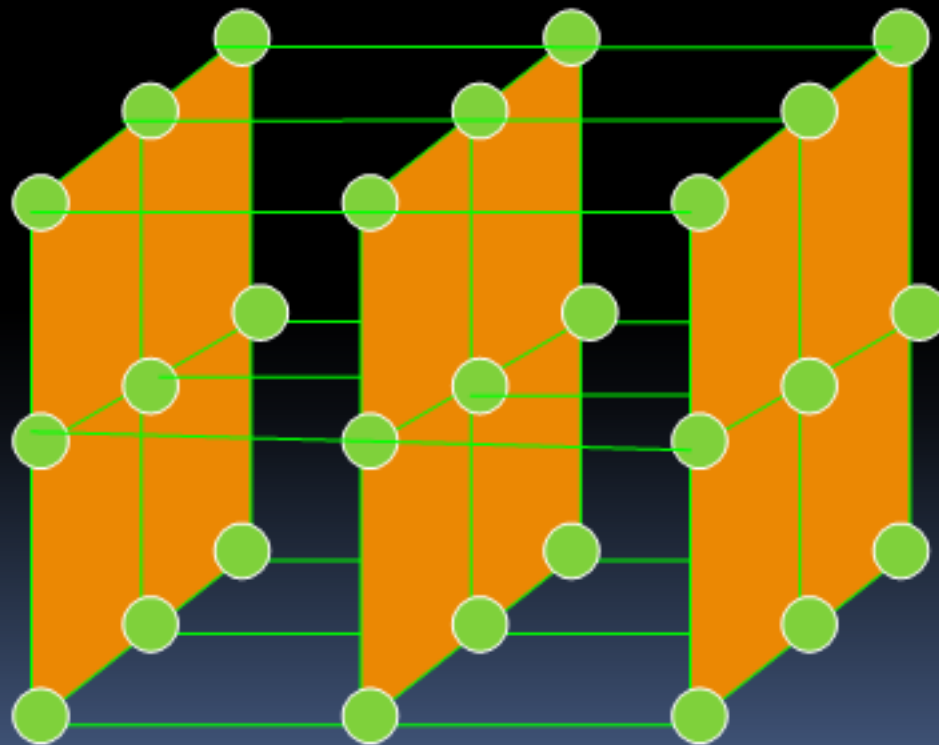
Radiasi spektrum diskret : bersesuaian dgn karakteristik logam yang ditembak, hanya mempunyai energi untuk mengeluarkan satu elektron dari dalam kulitnya.

Elektron lain dari level yang lebih tinggi kemudian mengisi kekosongan tsb, dengan memancarkan sinar-X sewaktu transisi

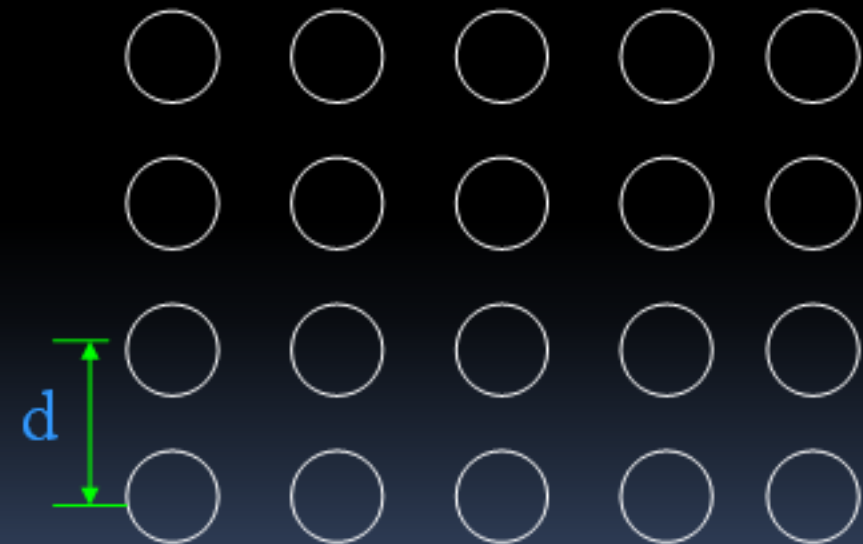
# DIFRAKSI SINAR X

Difraksi dapat memastikan struktur atomik dari kristal dan menggambarkan tiga dimensi susunan **sesungguhnya** atom atom itu.

Contoh kristal NaCl :

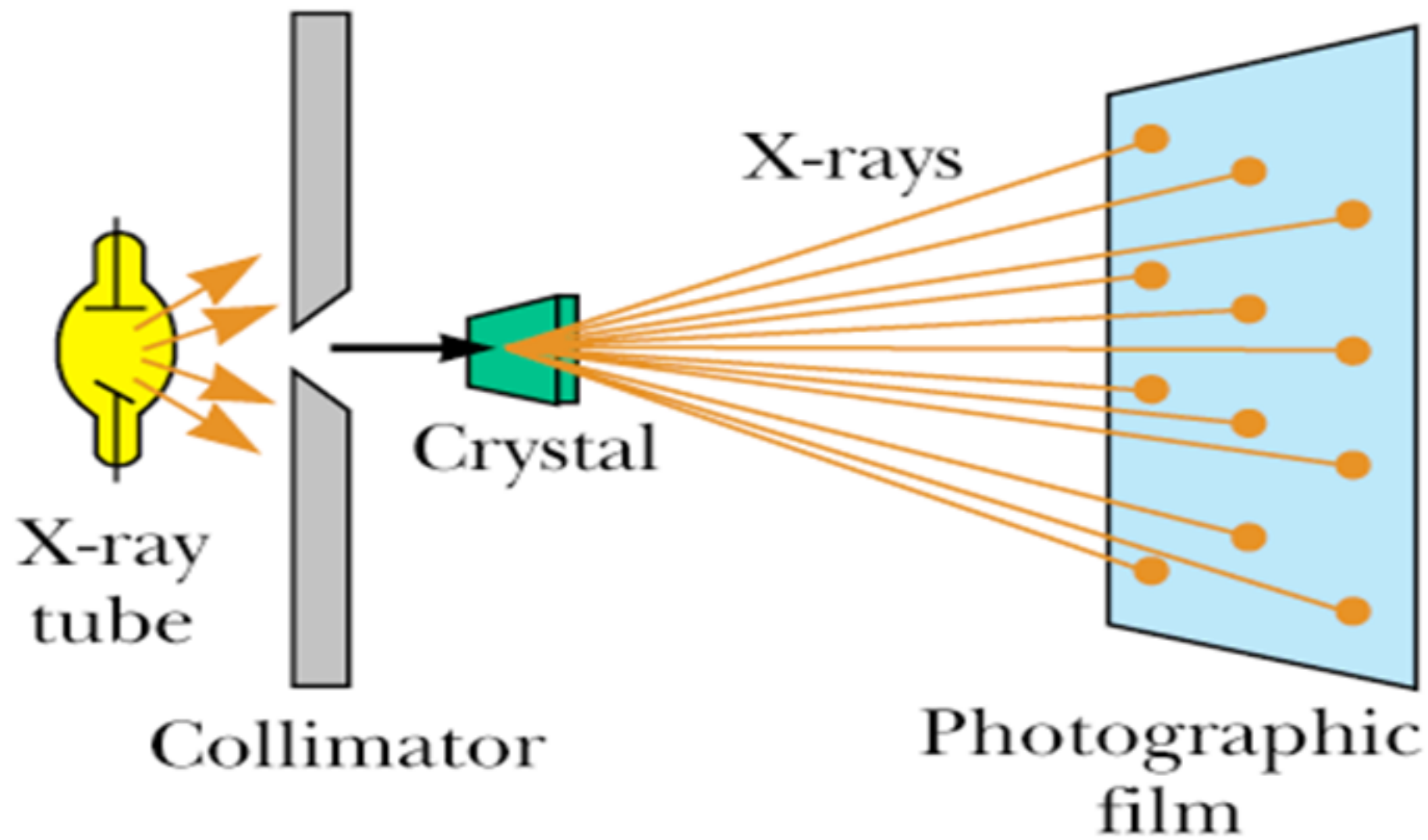


Tiga Dimensi



Dua Dimensi

## Bagan difraksi sinar-X



## Difraksi Sinar-X

Difraksi kristal menggunakan berkas sinar-x → ditinjau dari kesederhanaan teknik pembangkitnya serta maksimalnya hasil difraksi dalam memberikan informasi tentang struktur kristal.

Difraksi sinar-x oleh sebuah materi terjadi akibat dua fenomena:

- (1) hamburan oleh tiap atom
- (2) interferensi gelombang-gelombang yang dihamburkan oleh atom-atom tersebut.

Interferensi ini terjadi karena gelombang-gelombang yang dihamburkan oleh atom-atom memiliki koherensi dengan gelombang datang dan, demikian pula, dengan mereka sendiri.