

Abstract

Pada project ini, terdapat dua tugas penting:

1. Membuktikan paling tidak satu *systematic absences* berdasarkan perhitungan faktor struktur menggunakan software spreadsheet seperti libreoffice atau WPS. Dikatakan membuktikan karena *systematic absences* secara utuh sudah di tabelkan pada **Bilbao Crystallography Server**. Untuk mineral ilmenit, tabel terdapat di **Bilbao Crystallography Server reflection condition**. Dari sana terlihat *reflection condition*nya sehingga *systematic absences*nya adalah sebaliknya. Untuk mudahnya, dipilih pembuktian *systematic absence* untuk (002). Ini artinya membuktikan faktor struktur (002) adalah nol. Dengan tugas ini, diharapkan pengguna software refinement mampu memahami proses yang terdapat dalam software tersebut. Pemahaman proses ini merupakan langkah awal untuk analisis struktur kristal baru yang mungkin belum ada dalam database kristal manapun.
2. Melakukan refinement standard menggunakan program Rietveld *freeware* seperti **Maud**, **Fullprof**, **GSAS** atau lainnya.

1 Pembuktian *Systematic Absence*

1.1 Space Group

Space group dalam cif ditulis sebagai R -3 :H. Artinya adalah sistem kristalnya rhombohedral, namun dinyatakan dalam sistem koordinat heksagonal. Sistem koordinat heksagonal biasa digunakan untuk struktur yang mempunyai simetri lipat enam. Namun, rhombohedral tidak mempunyai simetri lipat enam. Simetri paling tinggi yang dimilikinya adalah simetri rotasi lipat tiga, karena adanya centering ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$) dan ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$). Pernyataan berikut (dalam cif) menunjukkan nomor space group dalam tabel kristalografi internasional yang dapat dilihat di situs website **Bilbao Crystallography Server**:

Listing 1: space group

```
1 _space_group_IT_number 148
```

1.2 Centering Rhombohedral

Pada Bilbao Crystallography Server tertera centering untuk sistem kristal Rhombohedral dengan sistem koordinat heksagonal, sebagai berikut:

1. $(0, 0, 0)$,
2. $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$,
3. $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$.

Centering ini artinya adalah bahwa posisi atom yang tertera di bawah pernyataan centering tersebut dalam tabel kristalografi, agar ditambahkan dengan angka pada centering tersebut. Misalkan, pada posisi $(0, 0, 0)$ untuk site dengan multiplicity 3 dan wykoff letter a, atom yang berada dalam sel satuan adalah

1. $(0, 0, 0)$,
2. $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$,
3. $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$.

Pada posisi $(0, 0, \frac{1}{2})$ untuk site dengan multiplicity 3 dan wykoff letter b, atom yang berada dalam sel satuan adalah

1. $(0, 0, \frac{1}{2}) + (0, 0, 0) = (0, 0, \frac{1}{2})$,
2. $(0, 0, \frac{1}{2}) + (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{5}{6})$,
3. $(0, 0, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}) = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{6}) = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6})$.

Perhatikan bahwa pada item 3, $\frac{7}{6}$ sudah digeser satu sel satuan (dikurangi satu) sehingga menjadi $\frac{1}{6}$.

1.3 Posisi Atom

Listing 2: posisi atom

```

1 loop_
2   _atom_site_label
3   _atom_site_occupancy
4   _atom_site_fract_x
5   _atom_site_fract_y
6   _atom_site_fract_z
7   _atom_site_adp_type
8   _atom_site_B_iso_or_equiv
9   _atom_site_type_symbol
10  FeTi 0.9500 0.000000 0.000000 0.000000 0.355420(10) Biso 0.599809 Fe
11  FeTi 0.0500 0.000000 0.000000 0.000000 0.355420(10) Biso 0.599809 Ti
12  TiFe 0.9100 0.000000 0.000000 0.000000 0.146400 Biso 0.478917 Ti
13  TiFe 0.0800 0.000000 0.000000 0.000000 0.146400 Biso 0.478917 Fe
14  O 1.0 0.31725(9) 0.02352(9) 0.24495(3) Biso 0.496024 O

```

Baris 10 s/d 14 pada Listing 2 merupakan bagian dari file cif (*crystallography information file*) yang menunjukkan okupansi dan posisi atom. Pada label (awal baris) terdapat tulisan FeTi atau TiFe, sementara type_symbol (akhir baris) menunjukkan jenis satu atom saja. Kita perhatikan baris ke 10 dan 11. Posisi atom di kedua baris tersebut adalah sama. Okupansi keduanya, jika dijumlahkan, bernilai satu. Demikian pula baris 12 dan 13. Posisi beberapa atom yang sama dengan okupansi yang jika dijumlahkan adalah satu merupakan substitusi sebagian atom dengan atom lain.

2 Faktor Struktur

Faktor struktur F_{hkl} dapat ditulis sebagai:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^n b_j \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \\ &= \sum_{j=1}^n b_j \exp(i\vec{\tau} \cdot \vec{r}_j) \\ &= \sum_{j=1}^n b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{k=1}^n b_{2k+1} \exp(2\pi i(hx_{2k+1} + ky_{2k+1} + lz_{2k+1})) \\ &\quad + \sum_{k=1}^n b_{2k} \exp(2\pi i(hx_{2k} + ky_{2k} + lz_{2k})) \end{aligned} \quad (2)$$

Pers. (2) membagi **Pers. (1)** menjadi bagian ganjil dan genap. Untuk space group yang mempunyai simetri inversi seperti $R\bar{3}m$, maka

$$x_{2k} = -x_{2k+1} \quad (3)$$

$$y_{2k} = -y_{2k+1} \quad (4)$$

$$z_{2k} = -z_{2k+1} \quad (5)$$

Pers. (2) menjadi

$$F_{hkl} = \sum_{k=1}^n b_{2k+1} \cos(2\pi(hx_{2k+1} + ky_{2k+1} + lz_{2k+1})) \quad (6)$$

Terlihat pada **Pers. (6)** bahwa sukunya menjadi setengah dari semula, jika simetri inversi memang menjadi salah satu elemen simetrinya.

Jika dipilih *systematic absence* yang ingin di test adalah (00*l*), maka **Þers.** (6) menjadi

$$F_{00l} = \sum_{k=1}^n b_{2k+1} \cos(2\pi l z_{2k+1}) \quad (7)$$

Untuk simetri general (site 18f), terdapat sembilan suku dalam faktor struktur **Þers.** (7), setelah mempertimbangkan centering rhombohedral, sehingga:¹

$$\begin{aligned} F_{00l} &= 3b_{\text{oksigen}} \left\{ \cos(2\pi l z) + \underbrace{\cos(2\pi l(z + \frac{1}{3}))}_{\cos(2\pi l z) \cos(\frac{2\pi l}{3}) - \sin(2\pi l z) \sin(\frac{2\pi l}{3})} + \cos(2\pi l(z + \frac{2}{3})) \right\} \\ &= 3b_{\text{oksigen}} \{ \cos(2\pi l z) \\ &\quad + \cos(2\pi l z) \cos(\frac{2\pi l}{3}) - \sin(2\pi l z) \sin(\frac{2\pi l}{3}) \\ &\quad + \cos(2\pi l z) \cos(\frac{4\pi l}{3}) - \sin(2\pi l z) \sin(\frac{4\pi l}{3}) \} \\ &= 3b_{\text{oksigen}} \{ \cos(2\pi l z) (1 + \cos(\frac{2\pi l}{3}) + \cos(\frac{4\pi l}{3})) - \sin(2\pi l z) (\sin(\frac{2\pi l}{3}) + \sin(\frac{4\pi l}{3})) \} \end{aligned} \quad (8)$$

Ternyata,

$$\begin{aligned} \cos(\frac{8\pi l}{3}) &= \cos(\frac{4\pi l}{3}) = \cos(\frac{2\pi l}{3}) = -\frac{1}{2}, \\ \sin(\frac{4\pi l}{3}) &= -\sin(\frac{2\pi l}{3}) = -\sin(\frac{8\pi l}{3}) = -\sqrt{3}/2 \end{aligned} \quad (9)$$

Maka,

$$F \begin{cases} = 0, & \text{jika } l \neq 3n \\ \neq 0, & \text{jika } l = 3n \end{cases} \quad (10)$$

Untuk site 6c dimana Fe dan Ti berada, **Þers.** (10) masih berlaku.

3 Refinement

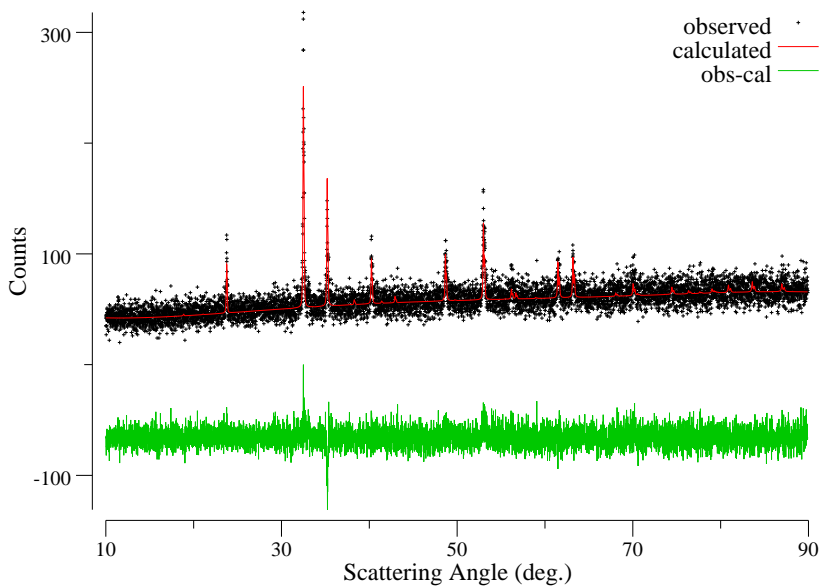
3.1 Refined Diffractogram

3.2 Struktur Kristal Mineral Ilmenite

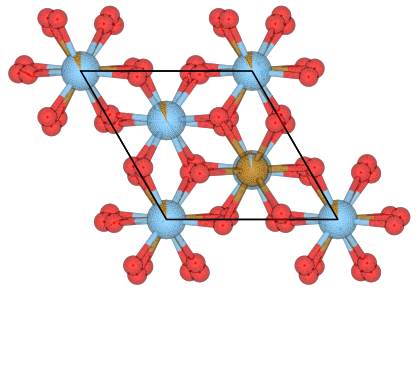
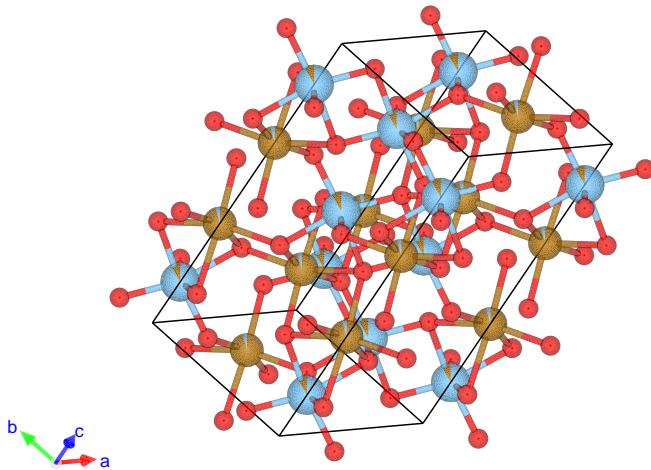
Listing 3: Sebagian Indeks Miller

1	Reflection list				
2	n	h	k	l	multiplicity
					d-space
					crystallite (Angstrom)
					microstrain

¹ $\cos(a + b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$.



Gambar 1: Refined Diffractogram dari mineral ilmenite yang diperoleh melalui **RRUFF Project** dan di *refine* dengan **fasa ilmenite** yang diperoleh dari **Crystallography Open Database**.



- (a) Schematic structure
(b) Basal-plane projection

Gambar 2: Warna emas, biru dan merah masing-masing menunjukkan atom Fe, Ti dan O.

3	1)	0	0	3	2	4.696713333333333
4	2)	1	0	1	6	4.209189740488948
5	3)	0	1	2	6	3.738402954077827
6	4)	1	0	4	6	2.752444535715345
7	5)	1	1	0	6	2.546456350000001
8	6)	0	1	5	6	2.374705033150391
9	7)	0	0	6	2	2.348356666666666
10	8)	1	1	3	6	2.238598716899231
11	9)	-1	2	3	6	2.2385987168992307
12	10)	0	2	1	6	2.178771266972091