

## SIMULASI POLA XRD DAN VISUALISASI STRUKTUR KRISTAL MATERIAL LARUTAN PADAT $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

Albert Zicko Johannes<sup>1</sup>, Jonshon Tarigan<sup>2\*</sup>, Jehunias Leonidas Tanesib<sup>3</sup> Minsyahriil Bukit<sup>4</sup> dan Agustinus Deka Bethan<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Program Studi Fisika, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana.

Jl. Adi Sucipto – Penfui Kupang

<sup>5</sup>Teknik Mesin, Polteknik Negeri Kupang.

Jl. Adi Sucipto – Penfui Kupang, PO BOX 139

\* E-mail: zickojohannes@staf.undana.ac.id

### Abstrak

Larutan padat adalah suatu campuran dua atau lebih material dalam keadaan padat yang memiliki fase kristal yang sama. Pada penelitian ini larutan padat  $\text{CaO/MgO}$  ( $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ) disimulasikan dengan perangkat lunak VESTA untuk mendapatkan model visualisasi struktur kristal dan hasil simulasi pola XRD. Larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  divariasikan sesuai dengan nilai faktor  $x$  dari 0.1 sampai dengan 0.9. Penelitian ini berhasil memvisualisasikan model struktur kristal  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  dengan menunjukkan probabilitas keberadaan atom Ca dan atom Mg berada pada posisi yang sama. Simulasi pola XRD juga berhasil dilakukan dan menunjukkan pola perubahan yang sesuai dengan hasil eksperimen penelitian sebelumnya

**Kata kunci:** XRD, Struktur Kristal, Larutan Padat,  $\text{CaO/MgO}$ , VESTA.

### PENDAHULUAN

*X-Ray Diffraction* (XRD) atau Difraksi sinar X adalah salah satu metode untuk karakterisasi material yang paling penting dan fundamental. Dengan mendapatkan hasil dari karakterisasi XRD yang berupa kurva intensitas difraksi terhadap sudut difraksi maka bentuk struktur kristal suatu material dapat ditemukan [1–3]. Metode XRD ini juga dapat digunakan mengidentifikasi fase kristal, mencari parameter kisi, menentukan derajat kristalisasi, menghitung ukuran kristalit, dan memprediksi komposisi dari suatu material [3].

Dari pengetahuan tentang struktur kristal suatu material selanjutnya maka dapat digunakan untuk mencari sifat-sifat fisis lainnya dari material tersebut [4–6]. Pencarian ini bisa dimulai dengan membentuk suatu model visualisasi struktur kristal tersebut.

Model visualisasi struktur kristal mempermudah dalam melakukan perhitungan lebih lanjut. Dengan model visualisasi maka sifat-sifat fisis material dapat diperagakan dan dijelaskan lebih detail tanpa menggunakan penjelasan matematika yang rumit [7].

Salah satu material yang banyak aplikasi dan penelitiannya adalah  $\text{CaO}$  dan  $\text{MgO}$  [8–12]. Kedua material ini mempunyai fase kristal yang sama dan sering ditemukan di alam dalam keadaan tercampur. Campuran material padat seperti ini dikenal dengan sebutan larutan

padat. Namun demikian literatur XRD tentang larutan padat rasio pencampuran  $\text{CaO/MgO}$  masih terlampaui sedikit, salah satu literatur menunjukkan hasil eksperimen pola XRD dari rasio  $\text{CaO/MgO}$  adalah penelitian Mahdavi dan Abedini (2015)[8] dalam penelitian mereka yang mengaplikasikan  $\text{CaO/MgO}$  sebagai katalis proses *transesterification* minyak sayur menjadi bio-diesel. Penelitian tersebut hanya meneliti sampai dari rasio 5:5 sampai dengan 9:1. Dengan demikian maka perlu dilakukan penelitian yang untuk mendapatkan pola XRD yang lebih lengkap.

Penelitian pada artikel ini dilakukan dengan tujuan mensimulasikan pola XRD dan visualisasi struktur kristal larutan padat  $\text{CaO/MgO}$  ( $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ) sehingga dapat menjadi data pembandingan serta literatur tambahan untuk penelitian berikutnya.

### METODE PENELITIAN

Pada penelitian ini, sumber data yang digunakan diperoleh dari *website Crystallographic Open Database* (COD) yaitu data kristal dengan nomor file #1011095 untuk kristal  $\text{CaO}$  dan nomor file #1011116 untuk  $\text{MgO}$  [13–15]. Kedua data tersebut digunakan untuk membangun struktur larutan padat  $\text{CaO/MgO}$  dalam bentuk senyawa  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  dimana atom Ca disubstitusi dengan atom Mg sesuai faktor  $x$ . Pemodelan XRD dan

visualisasi struktur kristal dikerjakan menggunakan perangkat lunak kristalografi *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) [16]. Pada perangkat lunak VESTA larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  dapat dimodelkan dengan cara merubah nilai "occupancy" yaitu nilai kemungkinan atom tersebut berada pada suatu posisi kisi, dengan nilai antara 0 dan 1 dimana 0 artinya tidak ada atom dan 1 artinya atom ada. Nilai *occupancy* atom Ca ditentukan sebesar  $x$ , kemudian ditambahkan ke posisi yang sama atom Mg dengan nilai *occupancy*  $1-x$ . Parameter kisi dihitung menurut hukum Vegard seperti yang ditunjukkan pada persamaan berikut [17]:

$$a(\text{A}_x\text{B}_{1-x}) = a_a(x) + a_b(1-x) \quad (1)$$

di mana  $r(\text{A}_x\text{B}_{1-x})$  adalah parameter kisi untuk larutan padat,  $a_a$  adalah parameter kisi untuk atom A, dan  $a_b$  adalah parameter kisi untuk atom B, dan  $x$  adalah faktor substitusi yang dalam penelitian ini nilai  $x$  adalah 0, 0.1, 0.2 ... ,1.

Larutan padat pada penelitian ini  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  adalah gabungan dari dua senyawa, senyawa pertama adalah CaO dengan kisi  $a = 4.805 \text{ \AA}$  [15] dan senyawa kedua adalah MgO dengan kisi  $a = 4.216 \text{ \AA}$  [14]. Kedua senyawa yang dikenal dengan nama *Lime* (CaO) dan *Periclase* (MgO) ini memiliki struktur kristal dan grup ruang simetri Hermann-Mauguin yang sama (Fm-3m).

Simulasi XRD pada perangkat lunak VESTA menerapkan prinsip hamburan hukum Bragg untuk menghitung posisi sudut difraksi setiap puncak. Menurut hukum Bragg, interferensi maksimum terjadi jika panjang lintasan yang ditempuh sinar hambur sejajar yang dapat ditulis dalam persamaan [17]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2)$$

Dimana  $n$  adalah bilangan bulat (1,2,3,...),  $\lambda$  adalah panjang gelombang (nm),  $d_{hkl}$  adalah jarak antar kisi kristal,  $\theta$  adalah sudut difraksi, dan  $hkl$  adalah indeks miller.

Untuk kasus sederhana seperti struktur kristal Kubik nilai parameter kisi dapat dihubungkan dengan nilai  $d_{hkl}$  yaitu dengan persamaan sebagai berikut [17]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3)$$

Dari persamaan tersebut maka sudut difraksi untuk setiap puncak dapat dicari dengan mengetahui nilai parameter kisi  $a$  dan bidang hamburnya (bidang  $hkl$ ).

Selain itu perangkat lunak VESTA juga

menghitung nilai Intensitas hamburan ( $I_{hkl}$ ) yang nilainya sebanding dengan Faktor struktur ( $F_{hkl}$ ) pada persamaan berikut [18]

$$I_{hkl} = S \cdot L(2\theta) \cdot A \cdot P_{hkl} \cdot F_{hkl}^2 \quad (4)$$

Dimana  $S$  adalah faktor skala,  $L(2\theta)$  adalah faktor polarisasi Lorentz,  $A$  adalah faktor absorpsi sinar X, dan  $P_{hkl}$  adalah faktor orientasi.

Faktor struktur sendiri bergantung pada banyak faktor. Persamaan untuk struktur Faktor sebagai berikut [18]

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cdot O_n \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} e^{-W_n} \quad (5)$$

Dimana  $n$  menyatakan jumlah atom,  $f_n$  adalah faktor bentuk sinar X yang merupakan fungsi  $2\theta$  dan nomor atom  $Z$ ,  $O_n$  adalah faktor okupansi,  $W_n$  adalah faktor Debye-Waller atau faktor pergeseran atom karena vibrasi termal.

Semua faktor yang disebutkan diatas sangat mempengaruhi intensitas dari puncak XRD. Oleh karena itu penggunaan perangkat lunak Vesta membantu mempermudah dalam memodelkan visualisasi serta mensimulasikan pola XRD dari suatu material.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada tabel 1 dilakukan penentuan nilai  $x$  untuk menghitung parameter kisi larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  menggunakan persamaan (1).

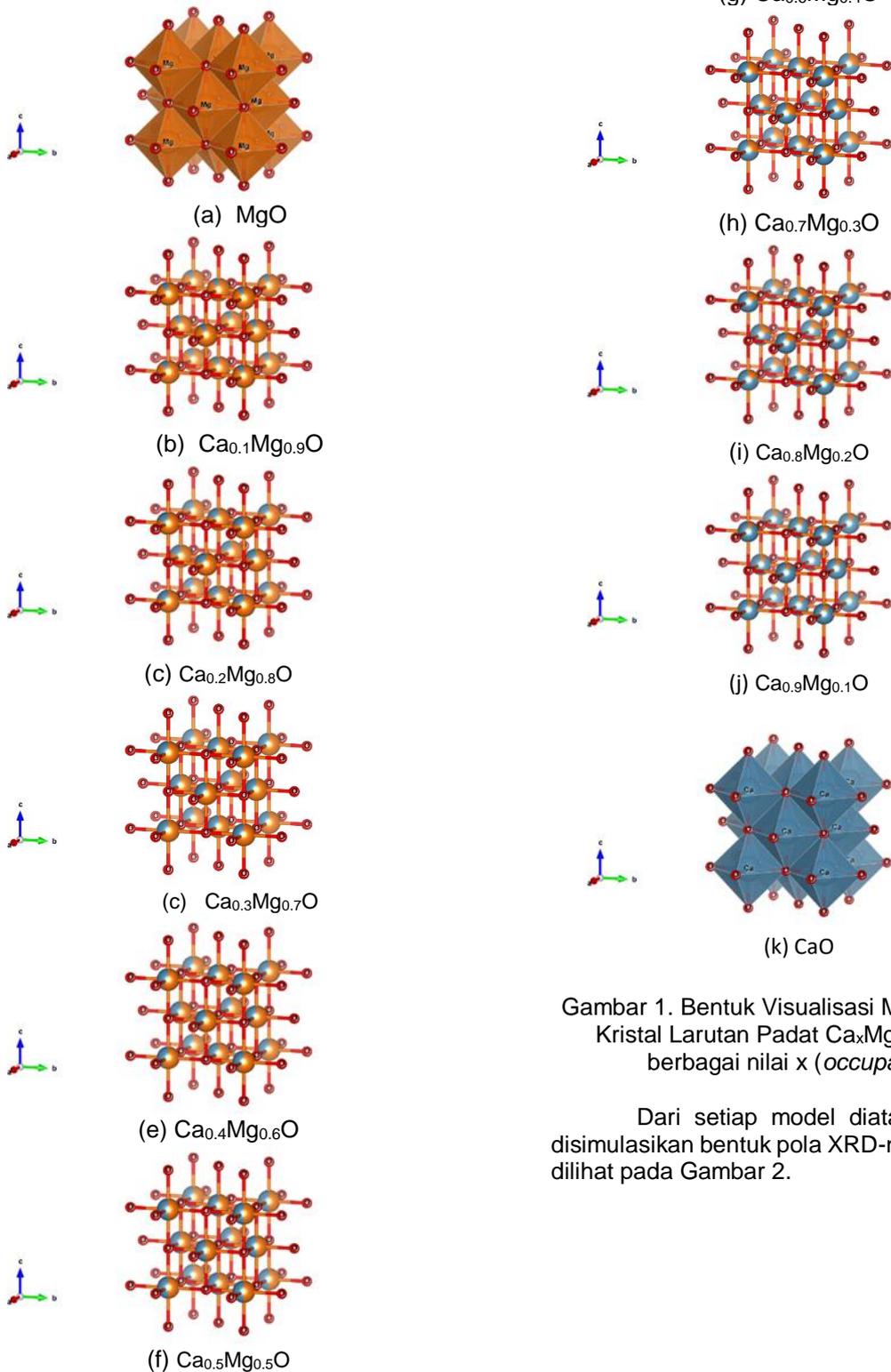
Tabel 1. Perhitungan parameter kisi untuk setiap nilai  $x$  pada larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ .

No	x	x-1	Komposisi	$a(\text{A}_x\text{B}_{1-x})$ (Å)
1	0	1	MgO	4.216
2	0.1	0.9	$\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$	4.2749
3	0.2	0.8	$\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{O}$	4.3338
4	0.3	0.7	$\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{O}$	4.3927
5	0.4	0.6	$\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}$	4.4516
6	0.5	0.5	$\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$	4.5105
7	0.6	0.4	$\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}$	4.5694
8	0.7	0.3	$\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$	4.6283
9	0.8	0.2	$\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$	4.6872
10	0.9	0.1	$\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$	4.7461
11	1	0	CaO	4.805

Dari hasil tabel 1 dilanjutkan pembentukan model visual dan simulasi XRD larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  berdasarkan data struktur kristal CaO dan MgO yang bersumber dari COD dan dibantu dengan perangkat lunak VESTA.

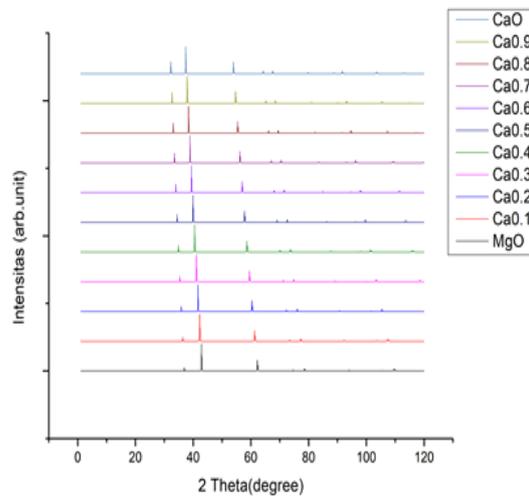
### HASIL

Hasil bentuk model struktur kristal yang divisualisasikan dengan VESTA dapat dilihat pada Gambar 1. Visualisasi model dibuat berdasarkan data awal struktur kristal CaO dan MgO yang kemudian divariasikan parameter kisi dan nilai *occupancy*-nya



Gambar 1. Bentuk Visualisasi Model Struktur Kristal Larutan Padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  untuk berbagai nilai  $x$  (*occupancy*).

Dari setiap model di atas selanjutnya disimulasikan bentuk pola XRD-nya yang dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola XRD Larutan Padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  untuk berbagai nilai  $x$  (*occupancy*).

Pada tabel 2 dapat dilihat lebih detail perubahan sudut  $2\theta$  dari tiga puncak tertinggi hasil simulasi XRD larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  beserta bidang hkl-nya.

Tabel 2. Sudut  $2\theta$  pada tiga puncak XRD tertinggi untuk setiap nilai  $x$  pada larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ .

Hkl	x	$2\theta$ (degree)
111	0 (MgO)	36.89
	0.1	36.37
	0.2	35.86
	0.3	35.36
	0.4	34.88
	0.5	34.41
	0.6	33.95
	0.7	33.50
	0.8	33.07
	0.9	32.65
200	1 (CaO)	32.24
	0	42.86
	0.1	42.24
	0.2	41.64
	0.3	41.06
	0.4	40.49
	0.5	39.94
	0.6	39.40
	0.7	38.88
	0.8	38.37
0.9	37.88	
1	37.40	

220	0	62.23
	0.1	61.28
	0.2	60.36
	0.3	59.46
	0.4	58.6
	0.5	57.76
	0.6	56.95
	0.7	56.16
	0.8	55.39
	0.9	54.65
	1	53.92

## PEMBAHASAN

Pada gambar 1 terlihat gambaran beberapa atom yang berubah warna sebagian. Mulai nilai *occupancy*  $x=0.1$  sampai dengan  $x=0.9$  ada dua warna yang berbeda untuk posisi atom yang sama. Hal tersebut merupakan model visualisasi “kemungkinan” keberadaan atom Ca dan atom Mg berada pada posisi yang sama. Semakin banyak salah satu warna menunjukkan semakin dominan kemungkinannya untuk atom tersebut berada diposisi tersebut. Visualisasi ini digunakan untuk mempermudah memodelkan substitusi atom tanpa harus menggambarannya dalam suatu posisi berbeda.

Dari hasil pola XRD yang diperoleh (dapat dilihat pada gambar 2 dan tabel 2) terlihat terjadi perubahan sudut difraksi pada puncak-puncak utama ketika atom Ca semakin banyak mensubstitusi atom Mg. Perubahan sudut difraksi ini terlihat semakin mengecil berbanding terbalik dengan perubahan parameter kisi yang cenderung semakin memanjang (lihat tabel 1). Struktur kristal  $\text{CaO/MgO}$  terbentuk oleh ikatan ionik dimana atom Ca memiliki ukuran radius ionik yang lebih besar dibandingkan atom Mg, yaitu sebesar 114 pm untuk atom Ca dan 86 pm untuk atom Mg [19]. Hal ini termodelkan pada parameter kisi CaO yang lebih panjang daripada MgO. Substitusi atom Ca terhadap atom Mg menggeser posisi atom lainnya pada kisi akibat adanya gaya tolak menolak antara atom Ca dan atom Mg lainnya yang sama-sama bermuatan positif (ikatan pada CaO dan MgO bersifat ionik sehingga atom-atom pada molekul tersebut bermuatan). Pergeseran ini menyebabkan volume kisi bertambah atau dengan kata lain parameter kisi menjadi lebih panjang ukurannya. Selain itu hasil simulasi XRD yang diperoleh ini juga dibandingkan dengan hasil eksperimen dari Mahdavi dan Abedini (2015) [8]. Dimana pada hasil eksperimen terjadi juga perubahan sudut difraksi pada puncak-puncak utamanya yang semakin mengecil sesuai

dengan rasio CaO/MgO yang semakin membesar.

### PENUTUP

Berhasil dilakukan pembuatan visualisasi model dan simulasi pola XRD dari larutan padat  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ . Hasil yang diperoleh menunjukkan parameter kisi yang semakin memanjang, mengecilkan nilai sudut difraksi pada setiap puncak. Selain itu hasil yang diperoleh juga cocok dengan hasil eksperimen dari Mahdavi dan Abedini (2015) [8] untuk keadaan rasio CaO/MgO.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih ditujukan kepada Prodi Fisika FST Universitas Nusa Cendana dan Jurusan Teknik Mesin Politeknik Negeri Kupang sebagai tempat tim peneliti bernaung.

### DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Villiers JPR de, Lu L. 2022. Quantitative XRD analysis and evaluation of iron ore, sinter, and pellets. *Iron Ore*. **2**: 109.
- [2]. Pingak RK, Johannes AZ, Laponi LAS. 2018. Analisis Potensi Pasir Tablolong dan Pasir Koka Sebagai Sumber Silika Menggunakan Uji XRF dan XRD. *Jurnal Fisika : Fisika Sains dan Aplikasinya*. **3**(2): 132.
- [3]. Johannes AZ, Pingak RK. 2021. A comprehensive XRD analysis of  $\text{CaCO}_3$  from Tablolong Beach sand as a potential smart material resource. *AIP Conference Proceedings*. **2370**(1): 020018.
- [4]. Rodríguez-Kessler PL, Rodríguez-Domínguez AR, Alonso-Dávila P, Navarro-Santos P, Muñoz-Castro A. 2022. Structural and electronic properties for Be-doped Ptn ( $n = 1-12$ ) clusters obtained by DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **24**(13): 7856.
- [5]. Alioui O et al. 2022. Contribution of DFT to the optimization of Ni-based catalysts for dry reforming of methane: a review. *Catalysis Reviews*.
- [6]. Johannes AZ. 2018. Simulasi Perubahan Densitas Muatan Adsorpsi Atom Hidrogen-Grafena Dengan Teori Fungsi Kerapatan. *Jurnal Fisika : Fisika Sains dan Aplikasinya*. **3**(3): 179
- [7]. Restiana S, Rini AS. 2018. Visualisasi Struktur Kristal Keramik Perovskite Menggunakan VESTA. *Komunikasi Fisika Indonesia*. **15**(1): 46.
- [8]. Mahdavi V, Abedini F. 2015. Preparation and Characterization of CaO/MgO Catalyst and Its Application for Transesterification of n-Butyl Acetate with Methanol. *Chemical Engineering Communications*. **203**(1): 114.
- [9]. Sudsakorn K, Saiwuttikul S, Palitsakun S, Seubsai A, Limtrakul J. 2017. Biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil using strontium-doped CaO/MgO catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **5**(3): 2845.
- [10]. Rabie AM, Shaban M, Abukhadra MR, Hosny R, Ahmed SA, Negm NA. 2019. Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. *Journal of Molecular Liquids*. **279**: 224
- [11]. Sona Filho CR, Machado de Souza Carvalho F, Chaves Guedes-Silva C. 2022. Mechanical properties and in vitro bioactivity of silicon nitride ceramics with  $\text{SiO}_2$ , CaO, and MgO additions. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. **110**(3): 507.
- [12]. Yamagata C, Leme DR, Rodrigues VG, Eretides GT, Dorion Rodas AC. 2022. Three routes for the synthesis of the bioceramic powder of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system. *Ceramics International Communications*. **48**(7): 9681
- [13]. Gražulis S et al. 2012. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*. **40**(D1): D420
- [14]. COD. Crystallography Open Database: Information card for entry 1011116. <http://www.crystallography.net/cod/1011116.html?cif=1011116>.
- [15]. COD. Crystallography Open Database: Information card for entry 1011095. <http://www.crystallography.net/cod/1011095.html>
- [16]. Momma K, Izumi F. 2008. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*. **41**(3): 653.
- [17]. Rini AS, Restiana S. 2019. Diffraction Pattern Simulation of Crystal Structure towards the Ionic Radius Changes Via Vesta Program. *Journal of Technomaterial Physics*. **1**(2): 132.
- [18]. Mahmood NB, Saeed FR, Gbashi KR, Hamodi A, Jaffar ZM. 2021. Structural properties of  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. **30**(1): 220.
- [19]. Anon. Ionic radius - Wikipedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic\\_radius](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius).

