

KAJIAN DFT UNTUK MENGHITUNG KONSTANTA KISI DAN KERAPATAN MATERIAL MEGNETITE (Fe_3O_4)

Lily Maysari Angraini^{1*}, I Gusti Ngurah Yudi Handayana^{1*}, I Wayan Sudiarta¹, Marzuki¹

¹Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mataram

*Corresponding Author Email: lilyangraini@unram.ac.id ; ngurahyudi@unram.ac.id

ABSTRAK

The Magnetite (Fe_3O_4) has become a fascinating material due to its advanced applications. Understanding the nature of magnetite (Fe_3O_4), it is necessary to calculate some of the physical parameters. In this paper, we calculated the crystal constant and the volume of density using density functional theory. To validate calculation, practical solution, and numerical results of crystal constant value and density show accurate results. The structure of fcc- crystal magnetite and system of density and isopotential have successfully been in the design.

Keyword: Density Functional Theory, crystal constant, Density, structure of fcc- crystal magnetite.

1. PENDAHULUAN

Magnetite (Fe_3O_4) merupakan oksida besi yang paling banyak ditemukan dan memiliki sifat kemagnetan yang paling kuat dibandingkan oksida-oksida besi lainnya. Material ini merupakan material yang menarik dan memiliki aplikasi yang sangat luas seperti pada isu lingkungan, kesehatan, maupun material maju. Banyaknya penerapan dari Fe_3O_4 ini membuat kajian terkait material magnetit menjadi sangat menarik. Telah banyak dilakukan penelitian dalam upaya mensintesis material ini [1]–[9].

Fe_3O_4 akhir-akhir ini banyak mendapat perhatian dalam kajian lingkungan. Material ini banyak dimanfaatkan untuk mengatasi limbah dan polutan dalam air [3], [10]–[12]. Seperti misalnya adsorpsi dan mekanisme aktivitas fotokatalitik yang ditingkatkan untuk proses pembersihan air dari bakteri *E. Coli* [12]. Selain itu, pada ukuran dibawah 20 nm dengan morfologi partikel berbentuk bulat, material ini dapat diaplikasikan dengan lebih baik untuk kebutuhan biomedis karena kemampuannya untuk mempengaruhi nilai relaksasi proton pada air [7].

Sifat-sifat fisis yang dimiliki magnetit sejatinya perlu diselidiki lebih jauh. Sifat-sifat fisis yang penting dikaji antaranya energi fermi, konstanta kisi, kerapatan, *Density of state*, *Band Structure*, fenomena phonon dan sifat kemagnetan material tersebut. Devi, *et al* [13] mengkaji tentang peluang diterapkannya material magnetik sebagai superkapasitor dengan melihat energi ikatan kimianya melalui uji FTIR dengan didahului sintesis material menggunakan reduksi kimia satu langkah. Heriansyah, *et al* [14] berhasil mengkaji sifat dielektrik magnetite dengan sistem enkapsulasi. Tahun 2018, Taufik, *et al* mencoba untuk meneliti tentang struktur kristal dan dielektrisitas magnetite dengan bantuan doping Zn^{2+} [15].

Studi yang telah dilakukan sejauh ini menggunakan metode eksperimen. Oleh karena itu, akan sangat menarik jika juga dilakukan kajian sifat fisis dari material ini secara komputasi, salah satunya dengan mengaplikasikan metode *Density Functional Theory* (DFT). DFT atau dikenal dengan teori fungsi rapatan menerapkan konsep mekanika kuantum yang digunakan untuk mempelajari struktur elektron. Teori ini didasari pada dua teorema fundamental dari Kohn dan Sham yang menitikberatkan pada konsep suatu fungsi [16]. Untuk memudahkan modifikasi desain material yang dilakukan, maka dalam penelitian ini menggunakan *software tool Quantum Espresso*.

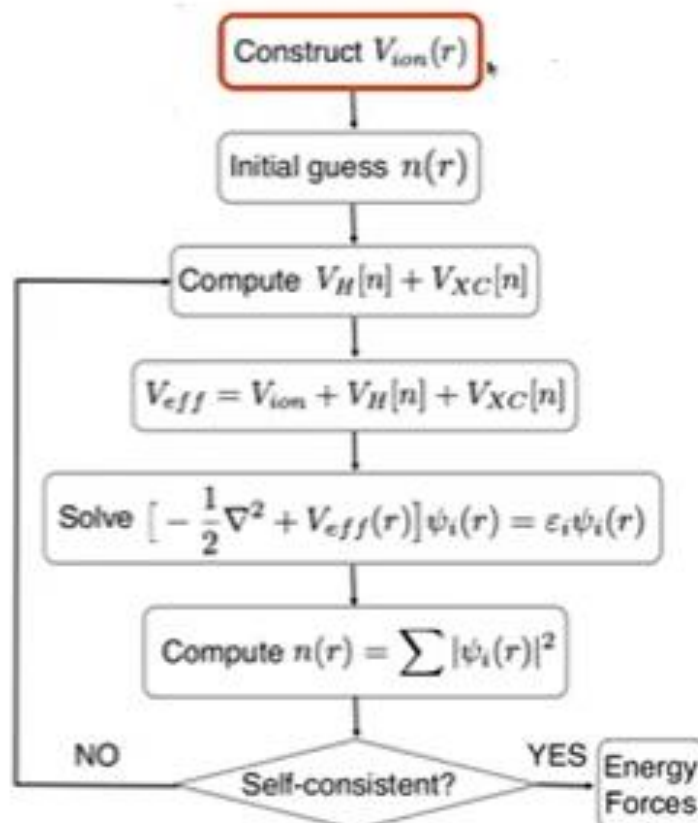
Berdasarkan uraian diatas, maka paper ini akan memaparkan hasil perhitungan beberapa besara fisis dari material magnetite menggunakan density functional theory. Adapun besaran fisis yang akan dihitung adalah konstanta kisi material dan volume kerapatan. Konstanta kisi atau parameter kisi merupakan jarak yang terulang dalam pola jangkau kristal yang menentukan sel satuan dalam kristal[17]. Nilai konstanta kisi sangat diperlukan dalam menganalisis struktur kristal guna menentukan orientasi bidang . Sedangkan volume rapatan adalah massa atom per volume sel satuannya.

2. METODE

- Dalam penelitian ini, perhitungan DFT untuk konstanta kisi dan volume kerapatan diperoleh menggunakan modul Quantum Espresso. Bagian yang terpenting yang harus diperhatikan dalam QE adalah *input*, *running porcess* dan *output*.
- Untuk perhitungan konstanta kisi ada empat tahapan *input* yang dilakukan yaitu (1) *basic self consistent* (SCF); (2) *convergence of total energy and plane waves cutoff* (*ecutwf*); (3) *convergence of total energy and BZ sample* (*K-point*) dan (4) *lattice constant* (*vc-relax*). Untuk process *running* digunakan persamaan Kohn-Sham yaitu

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H[n(r)] + V_{xc}[n(r)] \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1)$$

- Alur program *input* yang akan dilakukan dapat dilihat pada gambar (1)



Gambar 1. Alur program *input* untuk perhitungan SCF-QE.

3.

- *Output* dari perhitungan ini adalah (1) *charge density*, (2) *total energy*, (3) *ks wavefunctions*, (4) *ks energy* dan (5) visualisasi stuktur kristal. Perintah untuk menjalankan file *scf* (input) untuk memperoleh perhitungan 1-4 adalah *pw.x <fe304.scf.in> fe304.scf.out*. Visualisasi stuktur kristal diolah dengan software Xcrysden.
- Perhitungan volume kerapatan terdiri dari tiga langkah yaitu (1) perhitungan *scf*, (2) *post processing density*, dan (3) *visualisation*. Perhitungan *scf* dapat menggunakan perhitungan *scf* untuk konstanta kisi. Sedangkan untuk perhitungan *post processing* perlu dibuat file inputan yang lain. Untuk proses visualisasi menggunakan software *vesta*. Perintah menjalankan file *pp* (input) adalah *pp.x <fe304.pp.in> fe304.pp.out*

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Konstanta kisi kristal dan volume kerapatan Fe₃O₄

Hasil perhitungan DFT konstanta kisi dan volume kerapatan magnetite dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan hasil perhitungan DFT dan hasil eksperimen untuk nilai konstanta kisi dan volume rapatan.

	Referensi (Eksperimen)	Hasil Perhitungan DFT	Error %
Kontanta Crystal (FCC)	8,37 Angstrom 15,817006524 Borh	14,73143000	6,86
Volume Kerapatan	7,874 g/cm ³	7,70905 gr/cm ³	-2,13969

Magtetite merupakan struktur kristal *fcc* yaitu *face centered cubic* yaitu struktur kristal yang memiliki atom yang terletak di setiap sudut. Sel satuan *fcc* terdiri dari total bersih empat atom; delapan per delapan dari sudut atom dan enam bagian dari atom dibagian muka kubus kristal. Dari hasil perhitungan tampak bahwa nilai error yang menandakan perbedaan hasil perhitungan DFT dengan hasil eksperimen masih diatas lima persen. Hal ini disebabkan oleh terjadinya pergeseran dari nilai parameter kisi yang ditetapkan sebagai dugaan awal pada inputan *scf* ke nilai optimasi setelah program dijalankan. Adapun dugaan awal nilai kisi parameter yaitu :

```
0,5000000000000000 0,5000000000000000 0,0000000000000000
0,5000000000000000 0,0000000000000000 0,5000000000000000
0,0000000000000000 0,5000000000000000 0,5000000000000000
```

Dan setelah perhitungan DFT yang sekaligus proses optimasi bergeser ke nilai

```
0,460357156 0,460357156 0,000000000
0,460357156 0,000000000,460357156
0,000000000 0,460357156,460357156
```

Dengan demikian dapat disimpulkan nilai optimasi untuk parameter kisi adalah 0,460357156 Angstrom = 14,73143 Borh.

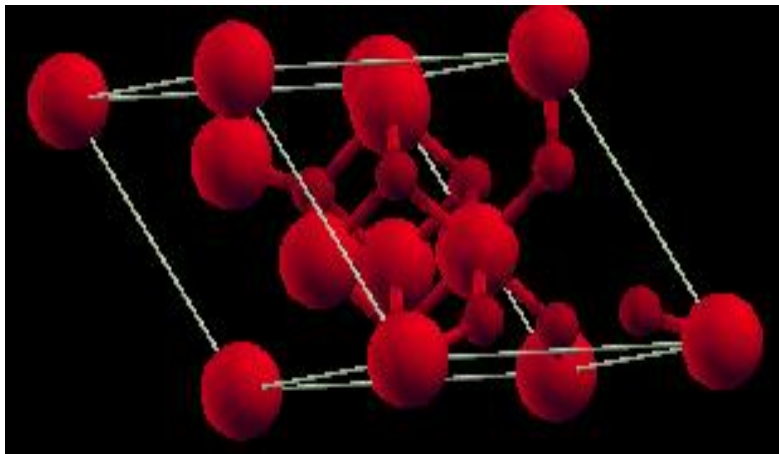
Sementara nilai volume kerapatan bisa dikatakan menekati nilai referensinya.

3.2 Konvergensi nilai cutwfc, ecut rho dan k point

Dari perhitungan *scf* diperoleh nilai konvergensi untuk energi *cutoff* dan k pointnya adalah 30 Ry, 120 Ry dan 4 4 4 0 0 0 berturut-turut.

3.3 Visualisasi Struktur FCC Fe_3O_4

Output dari file *scf* di visualisasikan dengan *Xcrystden* untuk melihat struktur yang diperoleh sudah sesuai dengan referensi yang di rujuk. Berikut gambar struktur Magnetite.

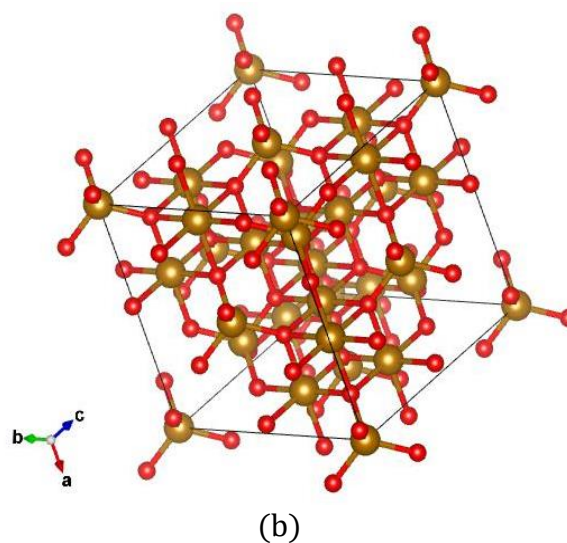


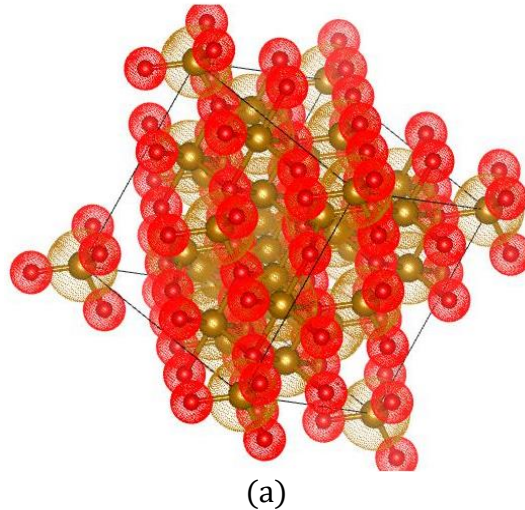
Gambar 2. Struktur FCC kristal Fe_3O_4

Tampak pada gambar, stuktur yang diperoleh merepresentasikan struktur *face center cubic* dengan ciri khas terdapat empat atom dari total bersih empat atom; delapan per delapan dari sudut atom dan enam bagian dari atom dibagian muka kubus kristal.

3.4 Visualisasi struktur kerapatan muatan

Output dari file *post processing* dapat juga memberikan kita gambaran struktur *iso surface* material magnetite.





Gambar 3. (a) Struktur volume kerapatan material Fe_3O_4 . (b) struktur isopotensial

4. KESIMPULAN

Nilai perhitungan konstanta kisi struktur kristal Magnetite (Fe_3O_4) dengan menggunakan metode DFT diperoleh 14,73143000 dengan besaran error 6,86 %. Hal ini disebabkan karena nilai duga kisi parameter pada inputan awal mengalami pergeseran setelah proses optimasi. Sedangkan nilai volume kerapatan mendekati nilai referensi.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Universitas Mataram dalam skema penelitian PNBPD Dosen Pemula 2020. Terimakasih juga kami ucapkan kepada Bapak Dr. Fadjar Fathurrahman, Pusat Penelitian Nanoscience dan Nanotechnology ITB, Bandung serta segenap team kajian fisika teori dan komputasi prodi fisika FMIPA UNRAM.

6. DAFTAR REFERENSI

- [1] A. Mairoza and A. Astuti, "Sintesis Nanopartikel Fe_3O_4 dari Batuan Besi Menggunakan Asam Laurat sebagai Zat Aditif," *J. Fis. Unand*, vol. 5, no. 3, pp. 283–286, 2016, doi: 10.25077/jfu.5.3.283-286.2016.
- [2] H. El Ghandour, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil, and M. I. M. Ismail, "Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 5734–5745, 2012.
- [3] A. Taufiq, Sunaryono, E. G. R. Putra, S. Pratapa, and Darminto, "Nano-structural studies on Fe_3O_4 particles dispersing in a magnetic fluid using X-ray diffractometry and small-angle neutron scattering," *Mater. Sci. Forum*, vol. 827, pp. 213–218, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.827.213.
- [4] S. A. Kulkarni, P. S. Sawadh, P. K. Palei, and K. K. Kokate, "Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles," *Ceram. Int.*,

- vol. 40, no. 1 PART B, pp. 1945–1949, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.103.
- [5] E. C. Nnadozie and P. A. Ajibade, “Green synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using *Chromolaena odorata* root extract for smart nanocomposite,” *Mater. Lett.*, vol. 263, p. 127145, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.127145.
- [6] B. PERMANA, T. SARAGI, M. SAPUTRI, L. SAFRIANI, I. RAHAYU, and RISDIANA, “Sintesis Nanopartikel ZnO dengan Metode Kopresipitasi,” *J. Tek. POMITS*, vol. 7, no. 2, pp. 17–20, 2009.
- [7] T. Saragi, A. S. Santika, B. Permana, N. Syakir, M. Kartawidjaja, and Risdiana, “Synthesis and Properties of Iron Oxide Particles Prepared by Hydrothermal Method,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 196, no. 1, pp. 2–6, doi: 10.1088/1757-899X/196/1/012025.
- [8] T. Guo, X. Bian, and C. Yang, “A new method to prepare water based Fe₃O₄ ferrofluid with high stabilization,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 438, pp. 560–567, 2015, doi: 10.1016/j.physa.2015.06.035.
- [9] F. Yazdani and M. Seddigh, “Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 184, pp. 318–323, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.058.
- [10] R. Djellabi, B. Yang, H. M. A. Sharif, J. Zhang, J. Ali, and X. Zhao, “Sustainable and easy recoverable magnetic TiO₂-Lignocellulosic Biomass@Fe₃O₄ for solar photocatalytic water remediation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 233, pp. 841–847, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.125.
- [11] S. Narzary, K. Alamelu, V. Raja, and B. M. Jaffar Ali, “Visible light active, magnetically retrievable Fe₃O₄@SiO₂@g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite as efficient photocatalyst for removal of dye pollutants,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104373, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104373.
- [12] N. Esfandiari, M. Kashefi, M. Mirjalili, and S. Afsharnezhad, “On the adsorption kinetics and mechanism of enhanced photocatalytic activity of Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ core-multishell nanoparticles against *E. coli*,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, 2020, doi: 10.1002/jbm.a.37015.
- [13] N. A. Devi *et al.*, “Investigation of chemical bonding and supercapacitivity properties of Fe₃O₄-rGO nanocomposites for supercapacitor applications,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 104, p. 107756, 2020, doi: 10.1016/j.diamond.2020.107756.
- [14] Heriansyah, Mustawarman, and E. Suharyadi, “KAJIAN SIFAT DIELEKTRIK PADA NANOPARTIKEL MAGNETITE (Fe₃O₄) YANG DIENKAPSULASI POLIMER POLYETHYLENE GLYCOL (PEG-4000),” *Spektra J. Fis. dan Apl.*, vol. 16, no. 3, pp. 50–55, 2015.

- [15] A. Taufiq *et al.*, “KAJIAN STRUKTUR KRISTAL DAN DIELEKTRISITAS NANOPARTIKEL MAGNETITE BERBASIS PASIR BESI DOPING Zn²⁺ HASIL SINTESIS METODE KOPRESIPITASI,” *J. Sains Mater. Indones.*, vol. 13, no. 2, pp. 153–156, 2018.
- [16] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory, A Practical Introduction*. United States: John Wiley & Sons, 2009.
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. USA: John Wiley & Sons, 2005.