

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dengan komputasi dilakukan pada Juni-Desember 2023. Komputasi dilakukan menggunakan *High Performance Computer* (HPC) milik Badan Riset dan Inovasi Nasional, yang terletak di Pusat Riset Komputasi, Cibinong, Bogor. Penelitian dilakukan secara virtual dengan menggunakan SSH *remote command*, sehingga terminal HPC dapat diakses dari komputer penulis.

#### 3.2 Spesifikasi Perangkat Keras dan Perangkat Lunak

Dalam penelitian ini menggunakan HPC yang difasilitasi oleh BRIN untuk menjalankan proses komputasi. Adapun *software* atau perangkat lunak yang digunakan penulis yaitu BURAI versi 1.3.2, Quantum Espresso versi 7.0 dan Python versi 3.9.12.

##### 3.2.1 HPC (*High Performance Computing*)

Komputasi tingkat tinggi dan teknik integrasi numerik yang lebih baik memiliki potensi untuk simulasi dan memprediksi perilaku atom dalam skala besar dengan semakin tinggi tingkat akurasi yang memungkinkan material baru untuk digunakan dan dirancang dari awal. Saat ini sebagian besar beban kerja yang tersedia di superkomputer telah terpakai untuk melakukan simulasi ilmu komputasi. Simulasi ini semakin berkembang karena adanya kontinuitas antara kode pemrograman terdahulu dengan kode pemrograman saat ini. Untuk memperoleh hasil yang lebih akurat dan efisien, dibutuhkan paradigma perangkat lunak yang dapat meningkatkan efisiensi saat menjalankan komputasi dengan memanfaatkan perangkat keras sepenuhnya (Pascolo dkk., 2014). Berbagai *script* simulasi komputer sebagai perangkat lunak yang bersifat *open-source* telah dikembangkan untuk sistem HPC (Watanabe dkk., 2017). Untuk menghubungkan ke sistem HPC dapat menggunakan alat yang dikenal sebagai SSH (*secure shell*) dan SSH dijalankan melalui terminal. Maka, peneliti dapat mengakses HPC melalui terminal, dapat dilihat pada Gambar 3.1.

```

MAHAMERU HPC
Computational services by BRIN
-----
KETIK: manual <lalu tekan enter> untuk
mengetahui cara penggunaan layanan ini.

Saran dan pertanyaan silakan layangkan
melalui email: hpc@brin.go.id
-----

-Pengelola
-hpc.brin.go.id

Last login: Sat Dec 30 23:19:45 2023 from 202.80.213.228
[rdsatria@login ~]$ |

```

Gambar 3.1 Tampilan awal saat mengakses HPC

Dalam praktiknya, penelitian ini menggunakan HPC yang difasilitasi oleh BRIN untuk menjalankan program Quantum Espresso. Layanan komputasi dalam HPC terbagi menjadi beberapa *job* yang disediakan, penulis dapat menjalankan *job* dengan tipe antrian *work* hingga 96 jam dan menjalankan *job* dengan tipe antrian *cpu* hingga 24 jam. HPC untuk komputasi dengan tipe antrian *work* memiliki 2 *nodes*, 72 *cores*, ditenagai prosesor Intel(R) Xeon Gold 6140 2.3GHz dan dibekali RAM sebesar 768 GB atau 384 GB untuk masing-masing *nodes* yang di dalamnya terdapat 36 *cores*. Sedangkan HPC untuk komputasi dengan tipe antrian *cpu* memiliki 28 *nodes*, 1008 *cores*, ditenagai prosesor Intel(R) Xeon(R) CPU 2.10GHz dan dibekali RAM sebesar 3.5 TB atau 128 GB untuk tiap *nodes*. Namun, fasilitas yang dilayani HPC dapat digunakan bersama bagi orang yang berkepentingan, sehingga penulis hanya bisa mengakses hingga 36 *cores*.

### 3.2.2 Software

BURAI merupakan *graphic user interface* (GUI) untuk Quantum Espresso. Sistem GUI ini dikembangkan sebagai aplikasi JavaFX dan membutuhkan Java Run Time Environment (JRE) untuk menjalankannya (Khan dkk., 2020). BURAI digunakan untuk menentukan koordinat atom sebagai pembentuk susunan atom. Dalam penelitian ini, pemodelan sistem adsorben, adsorbat dan struktur *monolayer* rGO dibentuk menggunakan BURAI. Secara otomatis, struktur kristal yang terbentuk dalam format *.cif* dapat digunakan sebagai *input file* untuk menjalankan

Quantum Espresso. Akan tetapi terdapat parameter yang ditambahkan saat melakukan perhitungan, dikarenakan tidak semua parameter QE disediakan di BURAI.

Simulasi menggunakan DFT telah banyak digunakan untuk mengidentifikasi sifat-sifat material. Proses simulasi tersebut didasarkan pada metode *plane-wave pseudopotential* dengan potensial semu yang kerap digunakan yaitu *ultra-soft* dan *projector-augmented wave*. Fungsi korelasi-pertukaran *local-density approximation* (LDA) dan *generalized-gradient approximation* (GGA) difasilitasi dalam *software* Quantum Espresso sebagai alat simulasi perhitungan DFT (Giannozzi dkk., 2017). Quantum Espresso merupakan aplikasi berbasis *first-principle* untuk komputasi material dan bersifat *open-source* yang dirilis dengan ketentuan GNU *General Public License* (Romero dkk., 2018). *Software* Quantum Espresso ditulis dalam Bahasa pemrograman Fortran-90 dan beberapa bagian ditulis dengan bahasa C. Quantum Espresso mendukung GPU melalui plugin GPU yang ditulis dalam bahasa C dan dihubungkan ke *script* Fortran (Abu Ahmad dkk., 2017). Beberapa paket yang ada dalam *software* Quantum Espresso yaitu PWscf (*Plane-Wave self-consistent field*) untuk menyelesaikan persamaan Kohn-Sham hingga *self-consistent*, CP (*Car-Parrinello*) untuk menentukan *Car-Parrinello molecular dynamics* dan PostProc untuk menganalisis data dan membuat plot dari data yang telah didapatkan. Dalam penelitian ini, paket yang digunakan ialah PWscf untuk melakukan perhitungan energi adsorpsi  $\text{LaFeO}_3$  yang di-*doping* Mn terhadap molekul gas etanol tanpa lapisan rGO dan ditambahkan lapisan rGO dengan metode DFT menggunakan *software* Quantum Espresso.

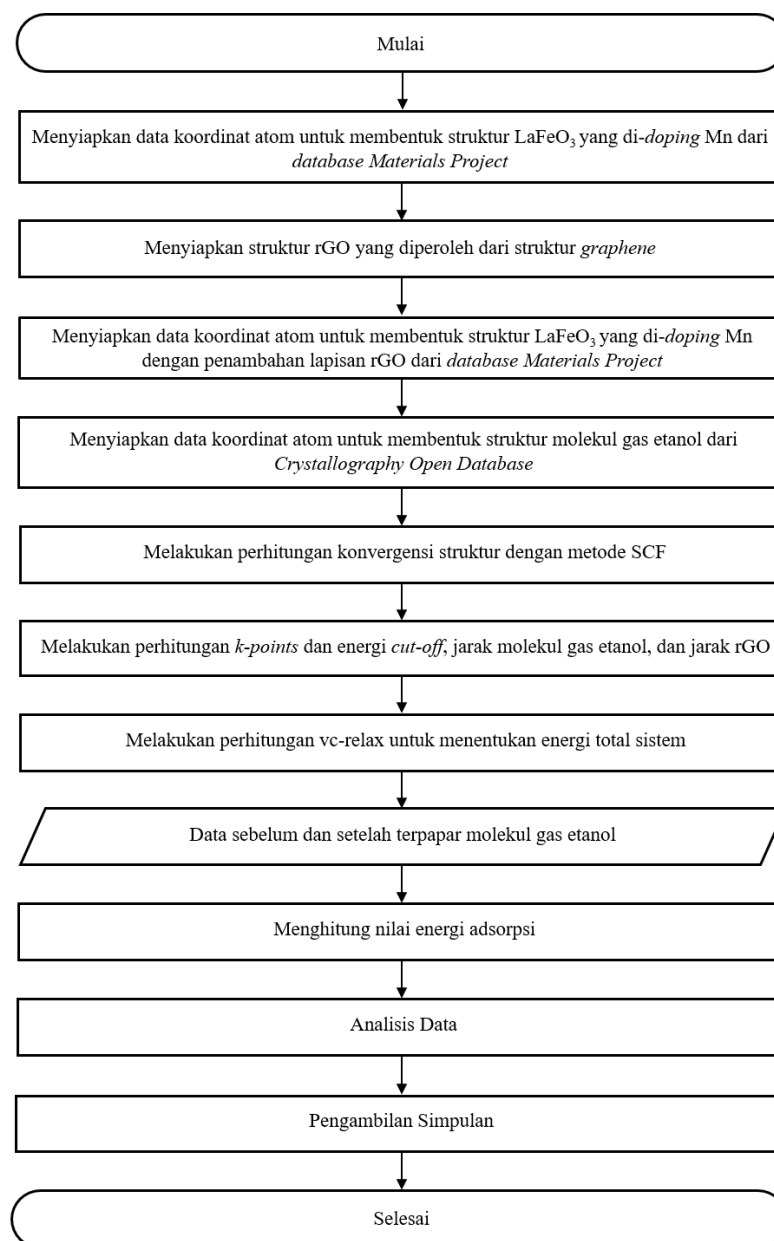
Python merupakan bahasa pemrograman yang umum digunakan dengan sintaks yang ringkas dan mudah dibaca. Pemrograman bahasa Python mencakup serangkaian *library* dari pihak ketiga (sumber terbuka) yang dirancang untuk komputasi ilmiah (Helmus & Collis, 2016; Raschka dkk., 2020). Selain itu, Python dapat didefinisikan sebagai *interpreted language*, yang artinya pemrograman komputer ditujukan untuk menjalankan suatu perintah tertentu dengan mengonversi *script* Python menjadi *bytecode* yang kemudian diselesaikan oleh mesin virtual Python (Castro dkk., 2023). Untuk menjalankan *script* Python tidak memerlukan langkah kompilasi terpisah, karena sudah ditautkan dengan IDE (*integrated*

*development environment*), yang mengikuti struktur REPL (*read-evaluate-print loop*). Hal ini membuat *output* dari *script* Python yang dijalankan dapat dilihat secara instan (Chessel, 2017). Maka dari itu, jika terdapat kesalahan dalam *script* Python yang digunakan akan ditampilkan peringatan sintaks yang tidak bisa terbaca oleh mesin virtual Python. Pemrograman bahasa Python sudah banyak diaplikasikan dalam jangkauan aplikasi yang lebih luas seperti pengembangan situs web, akses *database*, aplikasi GUI, komputasi ilmiah, serta pengembangan perangkat lunak (J. Hao & Ho, 2019). Dalam penelitian ini, digunakan *matplotlib* yang tersedia dari *library* python untuk memvisualisasikan data yang telah didapatkan. Dengan penggunaan *matplotlib* dapat dihasilkan beragam plot 2 dimensi atau 3 dimensi, tata letak yang tepat, penamaan label dapat ditulis dengan format LaTeX dan hasil plot data yang berkualitas (Perez dkk., 2011).

### 3.3 Prosedur Penelitian

Penelitian dilakukan dengan metode kuantitatif yaitu pemodelan komputasi. Struktur material dibentuk melalui program BURAI yang merupakan sistem GUI untuk Quantum Espresso. Sedangkan sifat elektronik material ditentukan dengan metode *Density Functional Theory* menggunakan program Quantum Espresso (QE). Dalam perhitungannya, DFT dengan GGA-PBE yang dikembangkan oleh Perdew-Burke-Enzerhof digunakan sebagai fungsi korelasi-pertukaran dan Python digunakan sebagai alat bantu dari hasil komputasi untuk pengolahan data.

### 3.4 Diagram Alir Penelitian



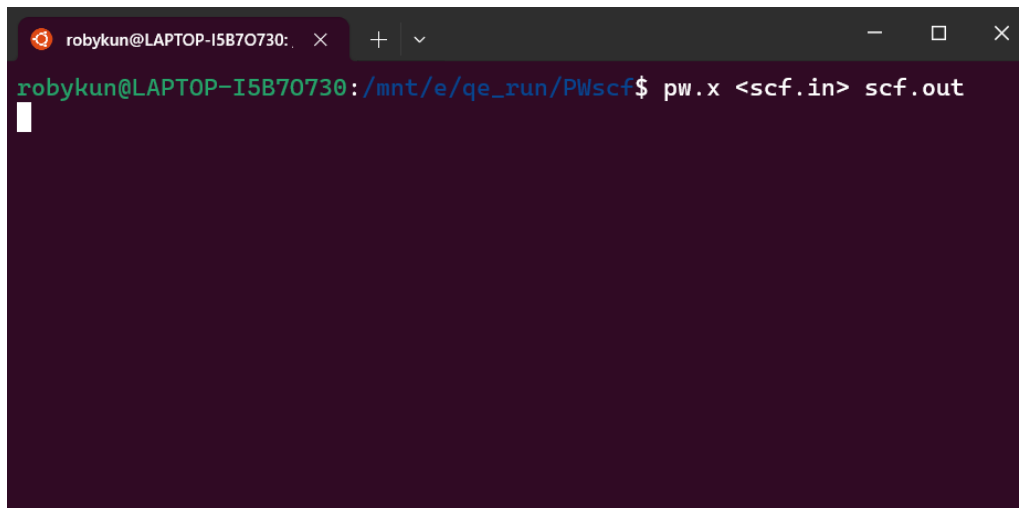
Gambar 3.2 Diagram Alir Penelitian

### 3.5 Tahapan Komputasi

Dalam penelitian ini, tahapan komputasi terbagi menjadi empat bagian, yaitu (1) menyiapkan struktur LaFeO<sub>3</sub> yang di-doping Mn tanpa lapisan rGO dan dengan penambahan lapisan rGO, (2) menyiapkan struktur yang berinteraksi dengan molekul gas etanol, (3) melakukan perhitungan SCF untuk mengoptimasi struktur

hingga konvergen, dan (4) melakukan perhitungan vc-relax untuk memperoleh energi adsorpsi.

Perhitungan komputasi DFT menggunakan program Quantum Espresso membutuhkan *file* input berupa koordinat atom sebagai pembentuk susunan atom dan file *pseudopotential* dari setiap unsur. Secara komputasi, sintaks yang digunakan untuk menjalankan perhitungan DFT menggunakan Quantum Espresso yaitu: *command* < *inputfile* > *outputfile*, maka perintah yang digunakan dalam perhitungan yaitu: **pw.x** < **scf.in** > **scf.out**. Sintaks yang berupa perintah tersebut diketik pada terminal Powershell yang sudah terhubung dengan SSH HPC. Perhitungan komputasi dapat dilakukan secara paralelisasi untuk menjalankan simulasi lebih cepat dengan menambahkan mpirun pada sintaks tersebut, yang dapat diketik sebagai berikut: **mpirun -np x pw.x** < **scf.in** > **scf.out**, dengan -np x merupakan jumlah *cores* yang digunakan saat menjalani proses komputasi, scf.in merupakan input file dalam format .in (IN File), dan scf.out merupakan output file dalam format .out (OUT File). Proses komputasi ketika sedang berjalan dapat dilihat pada gambar 3.3. Terdapat pw.x dalam sintaks, yang merupakan perhitungan awal untuk melanjutkan perhitungan selanjutnya, ditunjukkan dengan perhitungan pw.x ini digunakan untuk menghitung *self-consistent field* (SCF) yang kemudian hasil perhitungan tersebut bisa digunakan kembali untuk menemukan struktur optimal dari serangkaian posisi atom-atom tertentu. Dalam *script* Quantum Espresso, parameter *calculation* dapat diganti sesuai kebutuhan, jika ingin melakukan konvergensi struktur dengan perhitungan SCF, maka atur parameter *calculation* = 'scf', sedangkan untuk menentukan energi adsorpsi dengan perhitungan vc-relax dapat diatur dengan parameter *calculation* = 'vc-relax' dan menyertakan kerangka &IONS (pergerakan atom, dinamika ionik, relaksasi struktur) beserta &CELL (perubahan parameter kisi, relaksasi struktur).

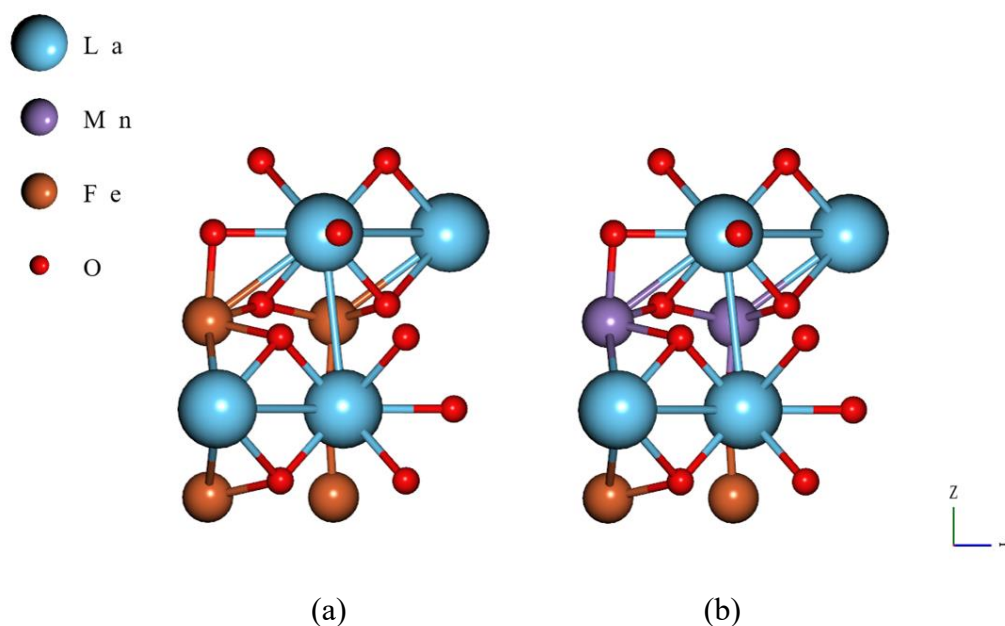


```
robykun@LAPTOP-I5B70730: /mnt/e/qe_run/PWscf$ pw.x <scf.in> scf.out
```

Gambar 3.3 Tampilan ketika menjalankan program Quantum Espresso menggunakan Ubuntu WSL

### 3.5.1 Menyiapkan struktur LFMO

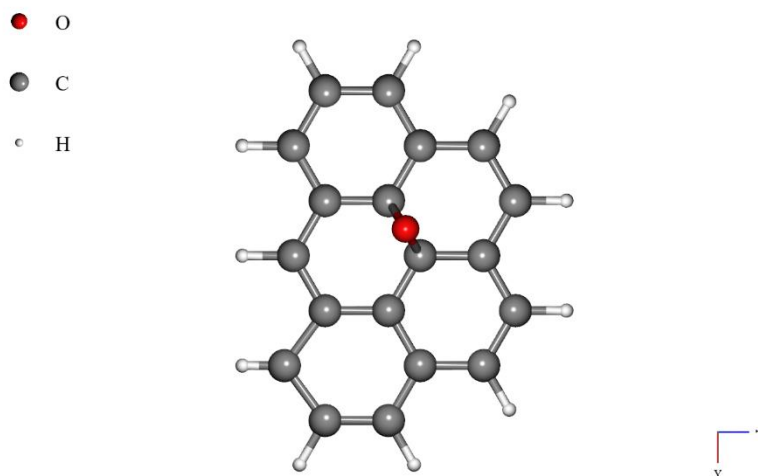
LFO dapat ditemukan melalui *Materials Project* dengan struktur ortorombik yang tersusun dari 20 atom penyusun dalam sel satuannya. Atom-atom penyusun LFO tersebut antara lain adalah 4 atom La, 4 Atom Fe, dan 12 atom O. Pemberian *dopant* pada struktur LFO dapat dilakukan dengan cara mengganti sebagian atom Fe pada struktur LFO dengan atom Mn dengan fraksi 0.5. Sehingga terbentuk struktur  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (LFMO) seperti pada Gambar 3.4. Parameter kisi pada struktur LFMO tersebut dengan panjang  $a = 5.60 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.66 \text{ \AA}$ , dan  $c = 7.94 \text{ \AA}$ .



Gambar 3.4 Ilustrasi grafis struktur (a) LFO, (b) LFMO

### 3.5.2 Menyiapkan struktur rGO

Dalam penelitian ini, untuk memperoleh struktur rGO, yaitu didesain *monolayer* yang memiliki 19 atom karbon (C) dengan 5 cincin *hexagon* seperti pada Gambar 3.5. Dengan satu atom oksigen (O) disisipkan pada struktur *graphene* untuk dijadikan sebagai permukaan atom oksigen di antara karbon C-C dan membentuk gugus fungsi epoksida. Pada bagian tepi struktur tersebut, 11 Atom hidrogen (H) disaturasi dengan ikatan bebas terakhir dari atom karbon. Struktur rGO dalam penelitian ini sudah banyak dimodelkan dan diaplikasikan dalam beberapa penelitian (Fellah, 2021; Rondiya dkk., 2020; Yao dkk., 2017; Yu dkk., 2018).

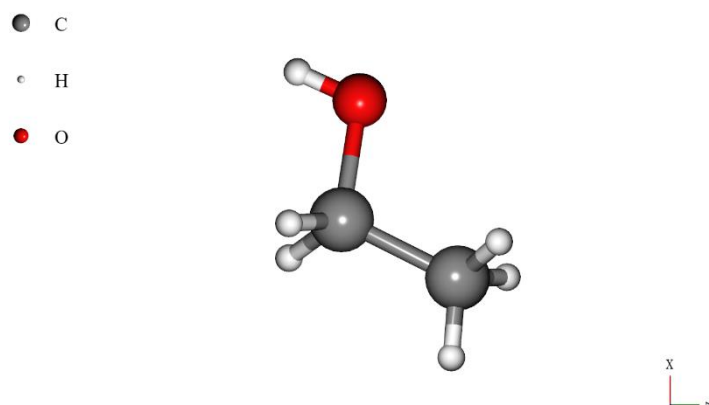


Gambar 3.5 Ilustrasi grafis struktur *reduced graphene oxide*

### 3.5.3 Menyiapkan struktur gas etanol

Struktur gas etanol tersusun dari 2 atom C, 6 atom H, dan 1 atom seperti pada Gambar 3.6. Dalam penelitian ini, penggunaan struktur gas etanol didasarkan pada struktur molekul gas etanol yang telah dimodelkan sebelumnya (Jönsson, 1976). Melalui *Crystallography Open Database*, struktur molekul gas etanol tersebut dapat diketahui.





Gambar 3.6 Ilustrasi grafis struktur molekul etanol

### 3.5.4 Menentukan konvergensi struktur dengan kalkulasi SCF

Konvergensi struktur dapat dilakukan dengan memvariasikan parameter yang meliputi harga *k-points* dan nilai energi *cut-off* menggunakan kalkulasi SCF yang terdapat dalam program QE. Metode SCF dilakukan untuk menentukan energi total sistem dari tiap variasi harga *k-points* dan nilai energi *cut-off*. Langkah selanjutnya, hasil perolehan nilai untuk variasi harga *k-points* dan energi *cut-off* akan dilakukan plot terhadap energi total sistem tersebut menggunakan Python. Berdasarkan hasil plot dari harga *k-points* dan energi *cut-off* terhadap energi total sistem, diperoleh konvergensi struktur dengan cara menentukan nilai yang bertendensi konstan pada harga *k-points* dan energi *cut-off*.

### 3.5.5 Menentukan jarak optimal molekul gas etanol

Besarnya jarak optimal antara LFMO terhadap molekul gas etanol dapat ditentukan dengan cara memvariasikan jarak antara adsorben dengan molekul gas etanol, serta menggunakan masukkan harga *k-points* dan energi *cut-off* yang sesuai dengan hasil konvergensi sebelumnya. Dalam menentukan jarak optimal gas etanol, digunakan metode SCF untuk menghasilkan energi total sistem. Langkah selanjutnya, hasil perolehan nilai untuk variasi jarak akan dilakukan plot terhadap energi total sistem tersebut menggunakan Python. Jarak optimal diperoleh ketika terjadi interaksi antara molekul gas etanol terhadap adsorben dengan besarnya energi total sistem yang mengalami perubahan secara signifikan dibandingkan dengan variasi jarak lainnya yang bertendensi saling berdekatan.

### 3.5.6 Menentukan jarak optimal rGO

Perhitungan jarak optimal antara LFMO terhadap rGO dapat ditentukan dengan cara memvariasikan jarak antara adsorben dengan *monolayer* rGO, serta menggunakan masukkan harga *k-points* dan energi *cut-off* yang sesuai dengan hasil konvergensi sebelumnya. Penentuan jarak optimal LFMO terhadap rGO menggunakan metode SCF untuk menghasilkan total energi sistem. Langkah selanjutnya, hasil perolehan nilai untuk variasi jarak akan dilakukan plot terhadap energi total sistem tersebut menggunakan Python. Jarak optimal diperoleh ketika terjadi interaksi antara *monolayer* rGO terhadap adsorben dengan besarnya energi total sistem yang mengalami perubahan secara signifikan pada jarak tertentu.

### 3.5.7 Menentukan nilai energi adsorpsi

Berbeda dengan perhitungan sebelumnya yang menggunakan SCF sebagai siklus pencarian hingga mencapai suatu nilai yang konsisten, nilai energi adsorpsi ditentukan menggunakan metode *vc-relax* untuk menghitung nilai energi total dari adsorbat, adsorben, dan sistem secara keseluruhan. Dalam menentukan energi total sistem diperlukan parameter kisi dan struktur atom yang telah dioptimasi, sehingga metode yang digunakan adalah *vc-relax*. Setelah energi total sistem diketahui, dilakukan substitusi dari besaran yang telah diperoleh sebelumnya pada persamaan 2.14 untuk menghasilkan nilai energi adsorpsi.