

REKAYASA STRUKTUR AKSEPTOR PADA ZAT WARNA ORGANIK TIPE D- π -A DENGAN KERANGKA TIOFEN

Imelda^{*1}, Emdeniz², Mesa Irna Suryani³,
Program Studi Kimia, Universitas Andalas

*e-mail: meldaramawir@gmail.com; Phone Number: 089514338550

Abstrak

Penelitian ini mempelajari tentang zat warna organik tipe D- π -A (Donor- π konyugasi-Akseptor) berbasis tiofen sebagai sensitizer pada DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). Zat warna divariasikan rantai akseptornya dan kemudian diberi nama zat warna 1 sampai 10. Pada zat warna dengan band gap terkecil kemudian ditambahkan gugus penarik dan pendorong elektron. Perhitungan secara komputasi menggunakan paket program Hyperchem 8.0 dengan metode Austin Model 1 (AM 1). Band gap terkecil adalah 4,9 eV dengan momen dipole 9,3 D dihasilkan oleh zat warna 8. pengaruh penambahan Cl sebagai gugus penarik elektron pada zat warna 8 dapat menurunkan nilai band gap menjadi 4,7 eV. Kesimpulannya zat warna 8 lebih potensial sebagai sensitizer pada DSSC dan penambahan gugus penarik elektron dapat meningkatkan efisiensi serapan cahaya zat warna

Kata Kunci : tipe D- π -A, AM1, DSSC, Tiofen

Abstract

This research study about tiofen based organic dyes with D- π -A type as sensitizer on DSSC. The dyes were varied with the acceptor chain and were given names of dyes 1 to 10. The dye with the smallest band gap was added with the electron withdrawing and donating groups. The computational study used the hyperchem package with the AM1 calculation method. The result showed that dye 8 has the smallest band gap is 4,9 eV and dipole moment is 9,3 D. The effect of adding Cl as an electron withdrawing group (EWG) can reduce the band gap value to 4,7 eV. The conclusions are that dye 8 is more potential as sensitizer on DSSC and the addition of Cl as EWG can improve the light harvesting efficiency.

Keywords: D- π -A type, AM1, DSSC, Tiofen

Pendahuluan

Ketersediaan energi di dunia ini semakin lama semakin menipis, termasuk juga ketersediaan sumber energi listrik. Listrik yang berasal dari sumber energi konvensional, seperti bahan bakar minyak semakin lama semakin menurun. Disisi lain kebutuhan manusia akan listrik semakin meningkat. (Prasetyowati, R., 2012) Dengan demikian, diperlukan suatu solusi yang efektif dan efisien baik secara aspek lingkungan maupun aspek ekologi yang dapat memberikan nilai positif bagi kelestarian lingkungan tanpa menyebabkan kerusakan di muka bumi ini (Soni, S., dkk.2015).

Penggunaan energi melalui *solar cell* atau sel surya merupakan alternatif yang paling potensial. Perkembangan yang menarik dari teknologi sel surya saat ini salah satunya adalah Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). Kinerja DSSC sangat dipengaruhi oleh sensitifitas zat warna yang digunakan. Sensitifitas zat warna tersebut mempengaruhi sifat optik dan elektrokimia, dimana kelemahan yang dimiliki oleh DSSC pada saat ini adalah efisiensi yang dicapai relatif kecil. Efisiensi yang kecil ini, salah satunya disebabkan oleh sensitifitas zat warna yang digunakan, di mana sampai saat ini terus dilakukan penemuan zat warna organik yang lebih baik untuk menyerap cahaya (Kumara dan Gontjang P.,2012), (Wulandari H. E., Gontjang P., 2012) dan (Soni, S., dkk., 2015). Sistem zat warna organik yang akan dikembangkan dalam penelitian ini adalah tipe Donor- π berkonjugasi-A (D- π -A).

Telah dilakukan beberapa penelitian untuk memperoleh *dye* yang unggul sebagai zat aktif pada sel surya organik namun penelitian-penelitian tersebut hanya menggunakan ekstrak kasar dari *dye* tanpa melakukan penentuan struktur dan pemurnian senyawa. Salah satu penelitian untuk memperoleh *dye* unggul sebagai zat aktif pada sel surya organik dilakukan oleh Kajiyama et al yang berhasil mensintesis sistem zat warna organik sebagai sensitizer dalam DSSC. Selain itu, penelitian dengan memvariasikan gugus akseptor pada zat warna organik tipe D- π -A masih jarang ditemukan, maka dilakukan analisis rekayasa struktur pada zat warna organik tipe D- π -A dengan kerangka tiofen yang bertujuan untuk menentukan efektifitas zat warna dengan variasi rantai akseptor. Kemampuan zat warna untuk menyerap cahaya dapat ditentukan dengan metode komputasi. Metode perhitungan secara komputasi yang akan digunakan adalah metode *Auntin Model 1* (AM1).

Sinar matahari menghasilkan 5% spektra di daerah ultraviolet dan 45% di daerah cahaya tampak. Pada DSSC TiO₂ hanya menyerap sinar ultraviolet (350–380 nm). Untuk meningkatkan serapan spektra TiO₂ di daerah cahaya tampak, dibutuhkan lapisan zat warna yang akan menyerap cahaya tampak. Zat warna

tersebut berfungsi sebagai sensitizer. (Rachmawaty.N) Ada dua jenis *dye* yaitu *dye* alami (*natural dye*) dan *dye* sintetik. *Dye* alami lebih menguntungkan dibandingkan *dye* sintetik karena ketersediaannya yang melimpah, tidak beracun, ramah lingkungan, pembuatannya pun mudah dan murah meskipun *lifetime*-nya rendah (Sustiati, A., Doty D. R., 2013) dan (Male Y. T., I dkk, 2015).

Beberapa sifat yang diharapkan terdapat pada molekul zat warna sebagai sensitizer meliputi:(Rachmawaty N)

1. Pankromatis yaitu mampu menyerap seluruh warna cahaya tampak.
2. Memiliki gugus fungsi yang memungkinkannya terikat pada material semikonduktor celah lebar.
3. Mempunyai tingkat energi tereksitasi yang bersesuaian dengan pita konduksi material celah lebar.

Metode semiempiris adalah pendekatan yang memperhitungkan penyelesaian secara kimia kuantum sehingga sifat-sifat elektronik masih dapat diturunkan. Perhitungan dengan metode semiempiris dapat dijalankan lebih cepat karena tidak semua persamaan diselesaikan secara eksak dan elektron diperhitungkan hanyalah elektron valensi saja (Tahir,I dkk .2011) dan (Pranowo H. D., 2006).

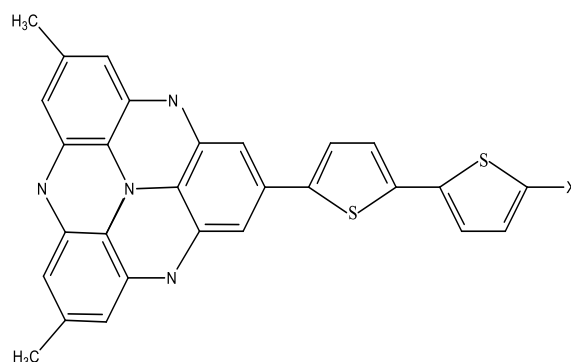
Austin Model 1 adalah metode semiempiris untuk perhitungan kuantum dari struktur elektronik molekular dalam kimia komputasi. AM1 dikembangkan oleh Michael Dewar dan teman sekerjanya yang diterbitkan pada tahun 1985. Metode ini tidak memerlukan memori yang besar dan waktu yang banyak (Dewar, M. J. S. et. Al, 1984).

Metode

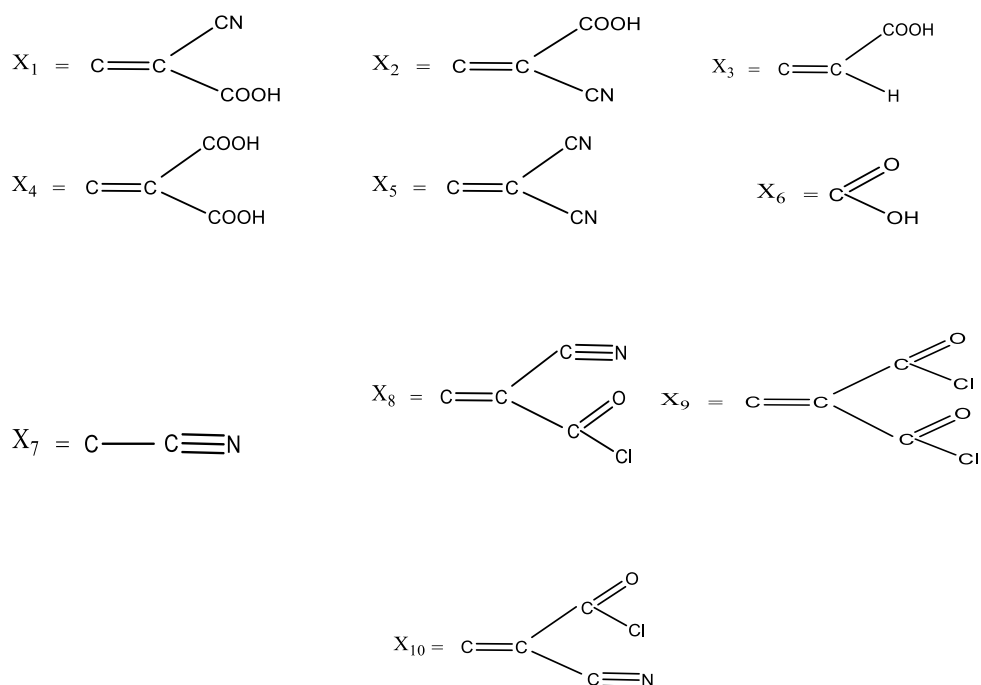
Peralatan dan Struktur yang diamati

Seperangkat komputer dengan prosesor Intel® Atom™ N2800, 1.86 GHz, RAM 2.00 GB, 320 GB HDD 5400 RPM dan paket *HyperChem Pro 8.0* (metode AM1) untuk mengoptimasi geometri senyawa.

Struktur yang diamati zat warna organik tipe D- π -A dengan kerangka tiofen yang divariasikan struktur akseptornya. Struktur akseptor divariasikan sebanyak 10 rantai akseptor yang berbeda. Untuk menurunkan nilai energi gap, zat warna organik ditambahkan dengan gugus pendorong dan penarik elektron pada rantai π .



Gambar 1. Struktur zat warna organik tipe D-π-A



Gambar 2. Variasi rantai akseptor pada zat warna organik tipe D-π-A

Prosedur penelitian

1. Menggambar Struktur Zat Warna Organik Tipe D-π-A

- a. Struktur molekul zat warna organik tipe D-π-A dengan berbagai variasi rantai akseptor.

Buka jendela *HyperChem*, diklik *draw* untuk menggambar struktur molekul zat warna organik sesuai dengan gambar 1 dengan penambahan variasi rantai akseptor sesuai pada gambar 2, diklik *select* untuk mengedit struktur, lalu diklik menu *edit*, pilih *set bond length* dan *set bond angle* untuk mengatur

- panjang ikatan dan besar sudut, diklik menu *setup*, pilih metode *Semi Empirical* klik, lalu pilih AM1, klik OK, lalu klik menu file, pilih *save* untuk menyimpan file dalam format hin.
- b. Struktur molekul zat warna organik 8 dengan penambahan gugus pendorong dan penarik elektron pada rantai π
Buka jendela *HyperChem*, diklik *draw* untuk menggambar struktur molekul zat warna organik 8 dengan posisi penambahan gugus pendorong dan penarik elektron pada rantai π sesuai pada gambar 8 dan gambar 9, diklik *select* untuk mengedit struktur, lalu klik menu *edit*, pilih *set bond length* dan *set bond angle* untuk mengatur panjang ikatan dan besar sudut, kemudian klik menu *setup*, pilih metode *Semi Empirical* klik, lalu pilih AM1, klik OK, diklik menu file, pilih *save* untuk menyimpan file dalam format hin.
2. Mengaktifkan Program Kerja
Klik menu file, lalu klik *start log*, sehingga muncul kotak dialog, isikan nama file log, klik ok, kemudian klik menu *compute*, pilih *single point*
3. Optimasi Geometri Molekul
Klik menu *compute*, pilih *geometri optimization*, sehingga muncul kotak dialog pilih *Algorithm Polak-Ribiere (Conjugate gradient)*, tentukan *RMS gradient* dan *maximum cycle*, klik OK, tunggu sampai proses optimasi selesai, setelah muncul YES di bagian bawah jendela *hyperChem*, klik file, pilih *stop log*, Hasil dapat dilihat di file log di folder tempat menyimpan file tersebut.

Hasil dan Pembahasan

Hasil Perhitungan Zat Warna Organik Tipe D- π -A

1. Band Gap

Nilai band gap yang semakin kecil, mengindikasikan bahwa semakin mudah suatu elektron berpindah dari tingkatan energi yang rendah, ke tingkatan energi yang lebih tinggi sehingga sifat kepekaanya terhadap cahaya (fotosensitivitas) akan cenderung lebih kuat (Imelda, dkk, 2020).

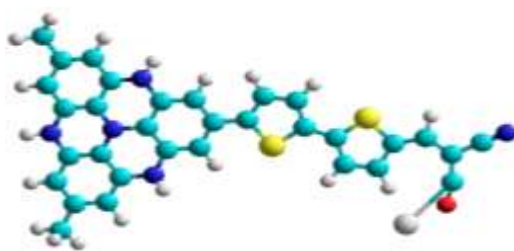
Tabel 1. Hasil perhitungan zat warna organik tipe D- π -A

Dye	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{gap} (eV)	Momen dipol (D)	Kelektro- negatifan akseptor (eV)	Vol (Å ³)
1	-1,4387	-7,2777	5,8390	6,158	5,2701	1464,23

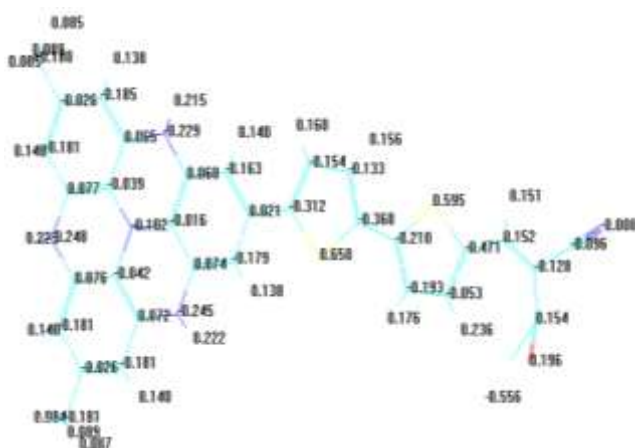
2	-1,7411	-7,3118	5,5707	5,333	6,1116	1449,71
3	-1,3807	-7,2540	5,8733	3,907	5,6495	1405,52
4	-1,6321	-7,2998	5,6677	4,435	6,2224	1472,27
5	-1,7404	-7,3234	5,5830	6,751	6,0198	1431,61
6	-1,3475	-7,2683	5,9208	3,783	5,4308	1314,68
7	-1,3340	-7,2833	5,9493	4,812	5,3929	1294,74
8	-2,4710	-7,3833	4,9123	9,325	6,2376	1477,15
9	-1,8630	-7,3424	5,4793	6,851	6,5306	1508,35
10	-1,8450	-7,0235	5,1785	7,805	6,3314	1468,88

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa zat warna 8 memiliki selisih energi HOMO-LUMO (band gap) yang terkecil yaitu sebesar 4,9123 eV. Hal ini dapat disebabkan karena keelektronegatifan (gugus akseptor) pada zat warna organik 8 lebih besar dibandingkan dengan rantai akseptor pada zat warna organik 1-7. Pada zat warna 8 rantai akseptornya terdiri dari atom Cl, N dan O dimana keelektronegatifan dari atom-atom ini lebih besar yang bersifat sebagai penarik elektron kuat (Robert,J, Ouellette, J, Rawn,D, 2018).

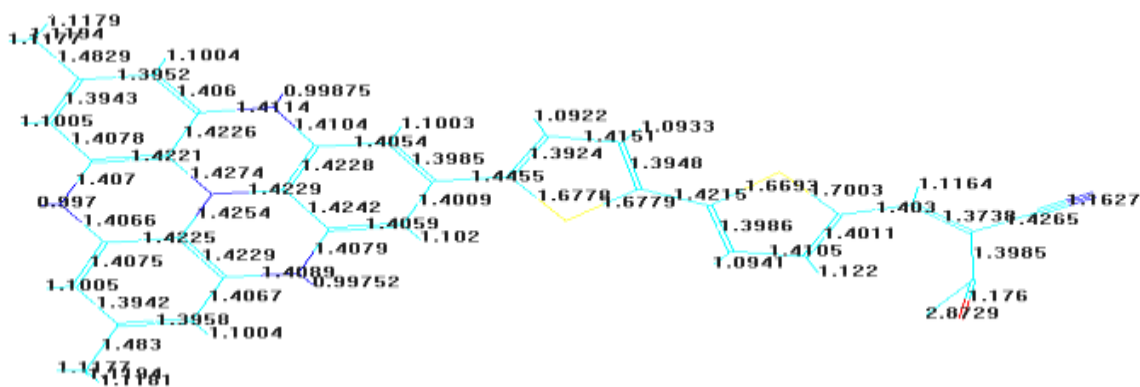
Pada zat warna 9 nilai keelektronegatifan akseptornya lebih besar dari zat warna 8 tetapi mempunyai energi gap yang lebih besar dari zat warna 8, hal ini disebabkan karena adanya halangan dari molekul tetangga yang lebih besar pada zat warna 9, sedangkan zat warna 10 juga mempunyai energi gap yang lebih besar dari zat warna 8 walaupun keelektronegatifannya lebih besar. Hal ini karena pada zat warna 10 atom Cl berinteraksi lebih kuat dengan atom N dibandingkan dengan atom O sehingga menyebabkan volume gugus akseptor zat warna 10 lebih kecil sehingga halangan ruangnya jadi lebih besar. Gugus akseptor pada senyawa 8 dan 10 sama tapi menghasilkan energi gap yang berbeda. Hal ini disebabkan karena adanya atom S pada gugus tiofen yang memberikan efek sterik yang berbeda pada senyawa 8. Hasil optimasi zat warna 8 ditunjukkan oleh gambar berikut:



Gambar 3. Struktur optimal zat warna 8 (Ket: biru muda: karbon, biru pekat: nitrogen, putih: hidrogen, putih besar: klorida, kuning: sulfur, merah: oksigen)



Gambar 4. Muatan zat warna 8 setelah optimasi



Gambar 5. Panjang ikatan zat warna organik 8 setelah dioptimasi

Hasil Optimasi zat warna organik 8 :

Energi total = -238,2808 (a.u.)

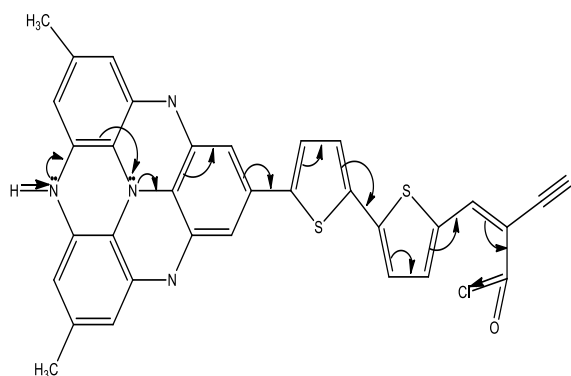
Energi ikatan = -7056,4421 (kcal/mol)

E_{HOMO} = -7,3833eV

E_{LUMO} = -2,4610 eV

ΔE = 4,9123 Ev

Berdasarkan muatan atom maka diperkirakan mekanisme resonansi elektron π sebagai berikut:



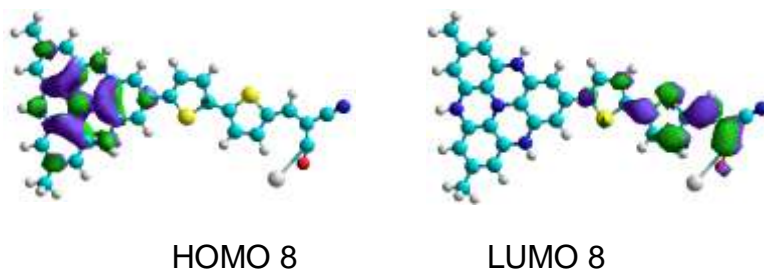
Gambar 6. Mekanisme resonansi elektron π

Resonansi elektron dari gambar di atas menunjukkan elektron yang bergerak dari rantai donor ke rantai akseptor yang mengindikasikan bahwa rantai donor memberikan elektron dan rantai akseptor menerima elektron. Resonansi ini dipengaruhi oleh adanya pasangan elektron bebas pada atom N.

2. Momen Dipol

Dari tabel 1, menunjukkan bahwa adanya variasi nilai momen dipol untuk masing masing zat warna. Perbedaan keelektronegatifan yang besar antara grup donor dengan grup akseptor menyebabkan nilai momen dipol yang besar (Fjeld, M, Hobi, D, Winterthaler, L, 2004). Dengan adanya atom Cl, N dan O pada rantai akseptor, menjadikan zat warna 8, 9 dan 10 memiliki nilai momen dipol yang lebih besar dari yang lainnya. Hal ini disebabkan karena perbedaan keelektronegatifan yang besar antara grup donor dan akseptor dan juga dipengaruhi oleh struktur molekul. Zat warna 8 mempunyai momen dipol yang lebih besar dari zat warna 9 dan 10 karena halangan dari gugus tetangga yang lebih kecil. Semakin besar momen dipol maka semakin mudah resonansi elektron π dari grup donor ke akseptor jika dikenai cahaya.

3. Counter HOMO dan LUMO

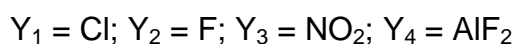
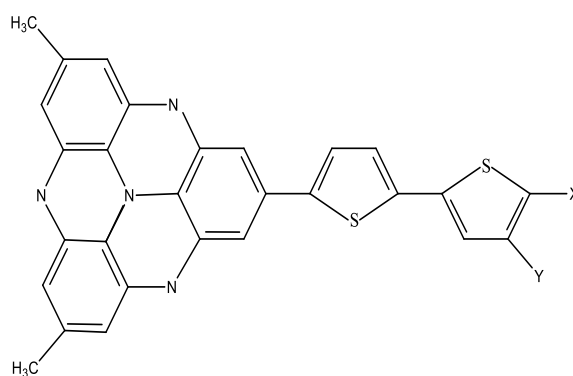


Gambar 7. Contour HOMO dan LUMO zat warna 8

Dari hasil yang didapatkan *density* elektron pada daerah HOMO berada pada rantai donor sedangkan *density* elektron untuk daerah LUMO berada di rantai akseptor. Hal ini sesuai dengan teori bahwa HOMO merupakan pita energi yang mendonorkan elektron dan LUMO merupakan pita energi yang menerima elektron.

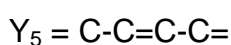
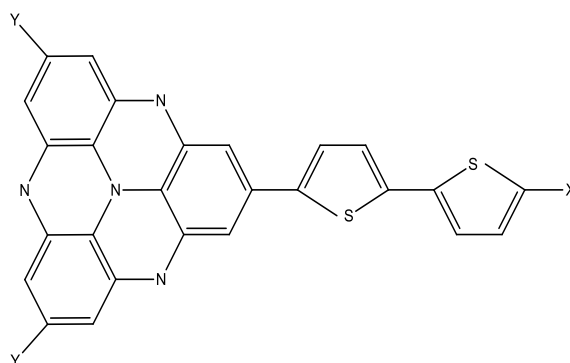
Pengaruh Gugus Pendorong dan Penarik Elektron

a. Gugus penarik elektron



Gambar 8. Struktur zat warna organik 8 dengan penambahan gugus penarik elektron pada rantai π

b. Gugus pendorong elektron



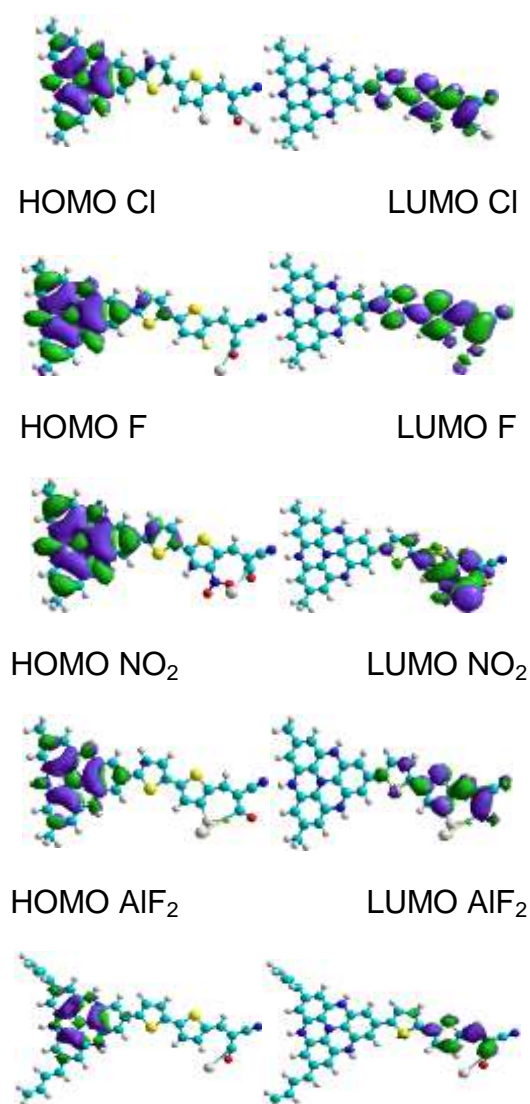
Gambar 9. Struktur zat warna organik 8 dengan penambahan gugus pendorong elektron pada rantai π

Tabel 2. Hasil perhitungan dengan adanya gugus pendorong / penarik pada rantai π pada zat warna organik 8

<i>Dye</i>	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{Gap} (eV)	Momel Dipol (D)	Vol (\AA^3)
Tanpa X dan Y	-0,8792	-6,6460	5,7667	0,1613	1172,88
Tanpa Y	-2,4710	-7,3833	4,9123	9,325	1477,15
Cl	-2,6835	-7,4188	4,7353	13,00	1522,36
F	-2,6001	-7,4502	4,8502	13,11	1491,87
NO_2	-2,4462	-7,2994	4,8533	4,28	1534,97
AlF_2	-2,4399	-7,3610	4,9211	8,44	1563,13
C-C=C-C=	-2,4815	-7,4235	4,9420	9,08	1729,85

Energi gap yang relatif kecil dihasilkan oleh zat warna organik yang ditambahkan gugus penarik elektron yaitu Cl dan F dengan energi gap sebesar 4,7353 eV dan 4,8502 eV. Hal ini berhubungan dengan sifat keelektronegatifan Cl dan F dimana Cl dan F merupakan unsur halogen yang

mempunyai keelektronegatifan paling besar dalam tabel periodik. Momen dipol yang relatif besar juga dihasilkan oleh zat warna yang ditambahkan atom Cl dan F. Namun dari hasil yang didapatkan energi gap dengan penambahan atom Cl lebih kecil dari penambahan atom F dan momen dipol pada atom Cl juga lebih kecil dari atom F, sedangkan menurut teori keelektronegatifannya atom F lebih besar dari atom Cl dalam tabel periodik. Namun dari hasil perhitungan pada atom F didapatkan volume sebesar $1491,87 \text{ \AA}^3$, sedangkan dengan penambahan atom Cl nilai volume yang diperoleh sebesar $1522,36 \text{ \AA}^3$, besarnya volume karena adanya gugus penarik Cl, hal ini disebabkan karena ukuran atom Cl yang lebih besar. Ukuran molekul Cl yang lebih besar menyebabkan tarikan elektron oleh atom Cl lebih kuat dari atom F.





Gambar 10. Contour HOMO dan LUMO zat warna organik 8 dengan penambahan gugus pendorong/ penarik elektron pada rantai π

Kesimpulan

Zat warna organik 8 memiliki energi gap terkecil yaitu sebesar 4,9 eV dan momen dipol terbesar dari zat warna lainnya yaitu sebesar 9,3 D. Untuk *counter* HOMO dan LUMO, *density* elektron pada daerah HOMO berada pada rantai donor, sedangkan *density* elektron untuk daerah LUMO berada pada rantai akseptor. Pengaruh gugus penarik Cl pada rantai π zat warna organik 8 menghasilkan energi gap paling kecil yaitu sebesar 4,7 eV. Zat warna organik 8 mempunyai sifat kepekaan terhadap cahaya yang cenderung lebih kuat karena menghasilkan energi gap kecil dan momen dipol besar serta dengan adanya gugus penarik elektron pada rantai π dapat menurunkan energi gap dari zat warna tersebut.

Daftar Referensi:

- Dewar, M. J. S. et. Al, 1984, AMT: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am Chem Soc. Americal Chemical Society. PP*, 3902-3909
- Fjeld, M, Hobi, D, Winterthaler, L, 2004, Teaching Electronegativity and dipole moment in a TUI, *Proceedings of the IEEE International Conference*
- Imelda, Emriadi, Aziz, H, Santoni, A, Utami, N, 2020, The Modification of Cyanidin Based Dyes to Improve the Performance of Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Rasayan J.Chem*, 13(1), 121-130
- Kumara M. S. W., Gontjang P., 2012, Studi Awal Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) dengan Menggunakan Ekstraksi Daun Bayam (*Amaranthus Hybridus L.*) Sebagai Dye Sensitizer dengan Variasi Jarak Sumber Cahaya Pada DSSC, *Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya*
- Kumar, S, Surbhi, Yadaf, M.K, Teotia, J, 2017, Solvent Effect on Electronic Transitions, HOMO LUMO Analysis of 2,6-Dichloro-3-Nitro Pyridine Under Hartree-Fock and Density Functional Theory, *Springer Proceeding in Physics*, 178, 509-517
- Male Y. T., I Wayan S., Olivia M. R., 2015, Computational Study Natural Color Essence (Dyes) As Active Material On Organic Solar Cell With Density

Functinaol Theory (DFT), *Pattimura University*, Ind. J. Chem. Res., 2, 205-212

Pranowo H. D., 2006, Kimia Komputasi, *Universitas Gajah Mada*, Yogyakarta.

Prasetyowati, R., 2012, Sel Surya Berbasis Titania Sebagai Sumber Energi Listrik Alternatif, *Universitas Negeri Yogyakarta*

Rachmawaty N., Erna H., Karakterisasi Ekstrak Teh Hitam dan Tinta Cumi-cumi Sebagai Fotosensitizer Pada Sel Surya Berbasis Pewarna Tersensitasi, *UIN MALIKI Malang*

Robert, J., Ouellette, J., Rawn, D., 2018, Organic Chemistry, Elsevier Inc, 1-30

Soni, S., Atthar L. I., Adi B. P., 2015, Studi Komputasi Senyawa Berbasis Anisol Indol dengan Senyawa Akseptor Asam Sianoakrilik Sebagai Sensitizer Solar Sel Organik, *UIN Sunan Gunung Jati Bandung*, 2(1)

Soni, S., Atthar L. I., Bio I. A., 2015, Studi Komputasi Senyawa Dopamin dan Dopamin-Ti(OH)₂ Untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitasi Zat Warna, 9(2)

Sustiati, A., Doty D. R., 2013, Dyah S., Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Berdasarkan Fraksi Volume TiO₂ Anatase-Rutile dengan Garcinia Mangostana dan Rhoecyosphaera spathacea sebagai Dye Fotosensitizer. *Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya*, 2(2), 2301-9271

Tahir, I., Mohd, N.A., AKM, S.I., Dahyar, A., 2011, Rational Design of Molecular Imprinting Polymer based on AM1 Semiempirical Study of Allopurinol-Methacrylic Acids Interactions, *Malaysian Technical Universities International Conference on Engineering & Technology (MUI CET)*

Wulandari H. E., Gontjang P., 2012, Studi Awal Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Menggunakan Ekstraksi Bunga Sepatu (*Hibiscus Rosa Sinensis L.*) Sebagai Dye Sensitizer dengan Variasi Lama Absorpsi Dye, Jurusan Fisika FMIPA *Institut Teknologi Sepuluh November*, Surabaya