

OPTIMALISASI STRUKTUR π -KONJUGASI PADA ZAT WARNA ORGANIK TIPE D- π -A

Imelda^{1*}, Rizka Aulia Putri²

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis,

E-mail: imelda@sci.unand.id

Abstrak

Zat warna memiliki peran penting sebagai sensitizer dalam DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). Saat ini zat warna organik dengan tipe D- π -A (Donor- π -Conjugasi-Acceptor) telah banyak dipelajari dan dapat divariasikan rantai donor, π -konjugasi dan akseptor. Penelitian ini dilaksanakan secara komputasi menggunakan metode perhitungan semiempiris Austin Model 1 (AM1). Penelitian ini mengamati struktur dari sembilan zat warna organik tipe D- π -A dengan kerangka tiofen berdasarkan variasi rantai π -konjugasi. Gugus penarik elektron $-NO_2$ dan pendorong elektron $-C_3H_5$ kemudian ditambahkan untuk melihat pengaruhnya terhadap efisiensi serapan cahaya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa zat warna organik-4 memiliki celah pita terkecil 5,5 eV dengan momen dipol 7,3 D. Zat warna organik 4,7 dengan substitusi C_3H_5 sebagai gugus pendonor elektron dan NO_2 sebagai gugus penarik elektron lebih potensial dibandingkan zat warna organik 4 dalam menyerap cahaya, karena dapat mengurangi celah pita menjadi 5,1 eV.

Kata kunci : D- π -A type , Semiempirical AM1, DSSC, zat warna

Abstract

The dyes have an important role as a sensitizer in DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). Currently, organic dyes with the type D- π -A (Donor- π -Conjugation-Acceptor) have been widely studied and can be varied from donor, π -conjugate and acceptor chains. This research has been carried out computationally using the Austin Model 1 (AM1) semiempirical calculation method. This study showed that the structure of nine D- π -A organic dyes with a thiophene moiety based on the variation of the π -conjugation chain. The electron-withdrawing group $-NO_2$ and electron-donating group $-C_3H_5$ were added to see their effect on the efficiency of light absorption. The results showed that the organic dye-4 has the smallest band gap of 5.5 eV with a dipole moment of 7.3 D. Organic dye 4.7 with the substitution of C_3H_5 as an electron donating group and NO_2 as an electron-withdrawing group is more potential than organic dye 4 in absorbing light, because it can reduce the band gap to 5.1 eV.

Keywords : D- π -A type , Semiempirical AM1, DSSC, Dyes

Pendahuluan

Energi mempunyai peranan yang penting dalam kehidupan karena hampir semua aktivitas manusia membutuhkan energi, seperti penggunaan barang elektronik dan transportasi. Kebutuhan manusia terhadap energi semakin meningkat diseluruh negara di dunia. Penyediaan energi saat ini masih bergantung pada minyak, gas bumi dan berbagai sumber bahan bakar fosil lainnya. (Wulandari dan Gontjang. 2012)

Semakin menipisnya cadangan energi fosil ini, menyebabkan negara-negara di dunia berlomba-lomba mengembangkan energi alternatif yang dapat diperbarui. Penggunaan energi melalui sel surya (*solar cell*) menjadi alternatif yang cukup

menjanjikan karena dengan menggunakan sel surya, energi matahari dapat diubah langsung menjadi energi listrik. Energi listrik merupakan energi primer, yang saat ini keberadaannya belum dapat digantikan oleh energi yang lain. (Hadeli dkk. 2013 dan Aziz dkk. 2013)

Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) atau sel surya tersensitasi zat warna bisa menjadi solusinya, karena ramah lingkungan dan memiliki efisiensi penyerapan cahaya yang tinggi. Menggunakan TiO_2 sebagai bahan semikonduktor dan zat warna organik untuk mengkonversi energi cahaya menjadi energi listrik. DSSC merupakan sel surya yang paling efisien dan paling stabil digunakan seiring dengan perkembangan penggunaan sel surya. (Tan.Y, Wei.H dan Sergei M. 2014)

Zat warna organik yang dapat digunakan terdiri dari beberapa tipe, diantaranya tipe Donor-Akseptor (D-A) (Naik *et al.*, 2018) dan Donor- π -Akseptor (D- π -A) (Obotowo, Obot and Ekpe, 2016; Amkassou and Zgou, 2019; Dutta, Ahmed and Kalita, 2020). Zat warna tipe D- π -A dapat dilakukan variasi terhadap rantai π -konjugasi, dengan desain zat warna tipe-n dan tipe-p. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan (Han-BinLi, dkk, 2014) desain zat warna tipe-p mampu meningkatkan kemampuan sensitizer pada DSSC.

Zat warna organik sangat cocok sebagai *sensitizer* karena tersedia dalam jumlah yang banyak, murah, dan mudah diekstrak tanpa perlu pemurnian. Pada DSSC, saat ini telah berkembang penelitian tentang zat warna tipe D- π -A yang memiliki keunggulan untuk meningkatkan efisiensinya. Zat warna organik tipe D- π -A dapat dilakukan rekayasa atau modifikasi terhadap struktur rantai donor, π -konjugasi, dan akseptor, karena kemampuan konversi cahaya matahari menjadi listrik tergantung kepada ketersediaan ikatan antara molekul-molekul zat warna dan partikel semikonduktor. Ikatan antara molekul-molekul tersebut menyebabkan elektron- elektron dari molekul zat warna tereksitasi ke lapisan tipis semikonduktor. (Aziz dkk. 2013 dan Setiadji dkk.2015)

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Yi Yin Tan, dkk, 2014, dengan menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dan *Time-Dependent Density Functional Theory* (TD-DFT) kemampuan penyerapan cahaya tampak dari zat warna organik dapat dikontrol sesuai dengan perubahan/ pergeseran panjang gelombang dari gugus tiofen dan penambahan gugus penarik/pendorong elektron. Pergeseran panjang gelombang ke arah yang lebih panjang, akan menyebabkan zat warna mampu menyerap cahaya tampak lebih banyak, dan bandgap yang dihasilkan semakin kecil⁷. (Li, H.B, Wu, Y dkk . 2014).

Pada penelitian ini dilakukan pendekatan secara komputasi menggunakan metode semiempiris *Austin Model 1* (AM1) untuk menentukan zat warna organik yang efisien menyerap cahaya, sehingga dapat digunakan sebagai sensitizer pada DSSC. Metode AM1 dipilih karena perhitungannya yang cepat dengan persen kesalahan yang sangat kecil (Pranowo, 2011). Kemampuan zat warna organik untuk menyerap cahaya

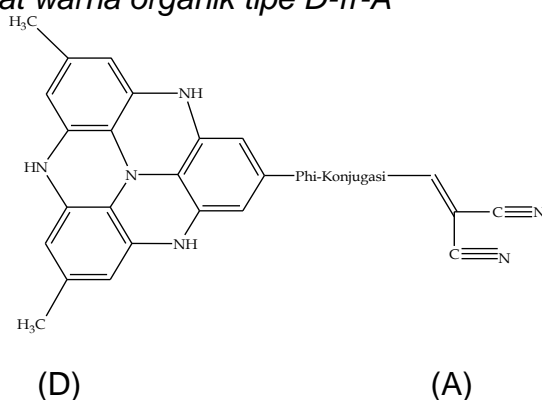
dapat dipelajari berdasarkan panjangnya resonansi elektron pada struktur zat warna organik yang menyebabkan bandgap semakin kecil. Resonansi elektron π dipengaruhi oleh ikatan π -konjugasi dan atom-atom penyusun struktur rantai π -konjugasi. Semakin panjang struktur rantai π -konjugasi, maka resonansi dari rantai donor menuju rantai akseptor semakin panjang, sehingga bandgap yang dihasilkan semakin kecil.

Metode

Peralatan dan struktur yang diamati

Seperangkat komputer dengan prosesor Intel® Core™ i.3 inside™ U380 @ 1.33GHz (4 CPUs), RAM 6144 MB dan paket *HyperChem* 8.0 (metode semiempiris *Austin Model 1* (AM1)) untuk mengoptimasi geometri senyawa. Penelitian ini mengamati struktur dari zat warna organik tipe D- π -A dengan kerangka tiofen berdasarkan variasi rantai π -konjugasi. Struktur dibuat dengan 9 variasi rantai π -konjugasi yang dioptimasi menggunakan metode semiempiris AM1. Gugus penarik dan pendorong elektron ditambahkan pada struktur zat warna organik yang memiliki bandgap paling kecil setelah dioptimasi. Zat warna organik tersebut kemudian dipelajari pengaruh penambahan gugus penarik elektron ($-\text{NO}_2$) dan pendorong elektron ($-\text{C}_3\text{H}_5$), yaitu berupa perubahan struktur atau sifat elektronik yang dihasilkan. Struktur yang akan dipelajari, sebagai berikut:

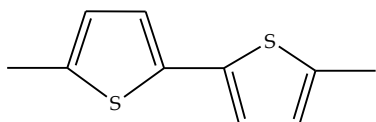
Struktur dasar molekul zat warna organik tipe D- π -A



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

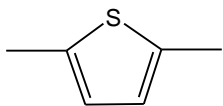
- Variasi struktur rantai π -konjugasi

1. Zat warna organik 1



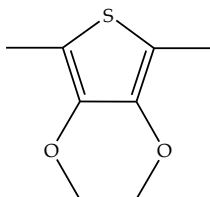
(2,2'-bitiopen)

2. Zat warna organik 2



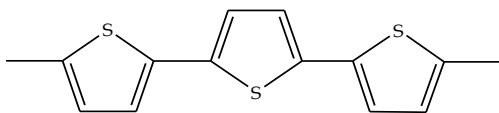
(Tiofen)

3. Zat warna organik 3



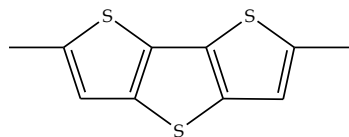
(3,4-etilendioksitiofen)(EDOT)

4. Zat warna organik 4



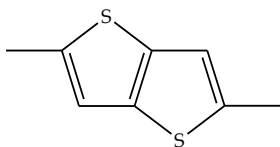
(2,2':5',2''-tertiofen)

5. Zat warna organik 5



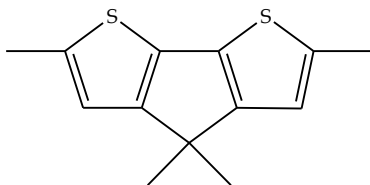
(Ditieno (3,2-b:2'-3'-d) tiofen)

6. Zat warna organik 6



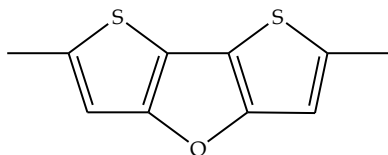
(tieno (3,2-b) tiofen)

7. Zat warna organik 7



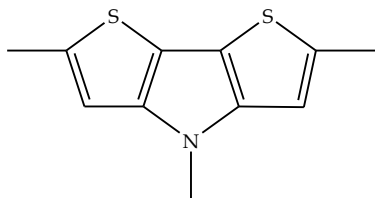
(4H-siklopenta(2,1-b:3,4-b)ditiofen)

8. Zat warna organik 8



(3,4-etoksi-4H-siklopenta (2,1-b:3,4-b) ditiofen)

9. Zat warna organik 9



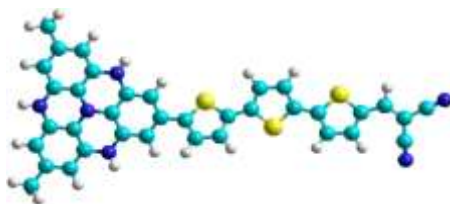
(4H-ditieno(3,2-b:2',3'-d)pirol)

Gambar 2. Variasi struktur rantai π -konjugasi

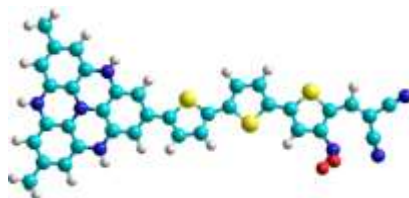
Hasil dan Pembahasan

Optimasi geometri struktur zat warna organik tipe D- π -A

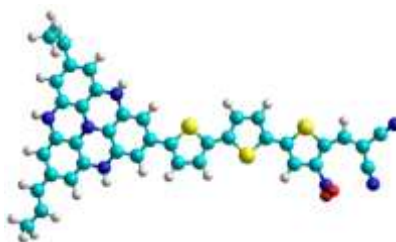
Optimasi geometri molekul dilakukan untuk mendapatkan struktur geometri yang stabil (optimal) dari suatu molekul atau senyawa tertentu. Struktur molekul zat warna organik yang stabil memiliki beberapa sifat elektronik, misalnya energi HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), energi LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), bandgap, momen dipol, dan sebagainya, seperti nilai yang terdapat pada Tabel 4.1 dan *counter* HOMO dan LUMO dari masing-masing zat warna organik.



Gambar 3. Struktur molekul zat warna organik 4 (1-dimetil-3-N-trifenilamin-2,2,2':5'-2''-tertiophen-2-karbon-disianida) setelah dioptimasi



Gambar 4. Struktur molekul zat warna organik 4 (1-dimetil-3-N-trifenilamin-2,2,2':5'-2''-tertiophen-2-karbon-disianida) dengan penambahan NO_2 sebagai gugus penarik elektron setelah dioptimasi



Gambar 5. Struktur molekul zat warna 4 (1-dimetil-3-N-trifenilamin-2,2':5'-2''-tertiofen-2-karbon-disianida) dengan penambahan C₃H₅ sebagai gugus pendorong elektron dan NO₂ sebagai gugus penarik elektron setelah dioptimasi

Sifat elektronik zat warna organik tipe D- π -A

Bandgap(ΔE)

bandgap merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi/HOMO ke pita konduksi/LUMO. Nilainya dapat diperoleh berdasarkan selisih antara nilai energi LUMO-HOMO. Nilai bandgap akan menentukan struktur zat warna organik yang lebih potensial digunakan untuk menyerap cahaya. bandgap dapat dipengaruhi oleh energi total yang dimiliki zat warna organik, semakin negatif energi total yang dimiliki oleh zat warna organik, maka semakin kecil bandgap yang dihasilkan. Zat warna organik yang memiliki bandgap paling kecil merupakan zat warna yang paling potensial untuk menyerap cahaya, karena kemungkinan suatu elektron berpindah dari satu orbital dengan tingkat energi yang rendah ke orbital dengan tingkat energi yang lebih tinggi semakin mudah sehingga kepekaannya terhadap cahaya juga semakin meningkat.

ΔE dapat diekspresikan sebagai:

$$\Delta E = h.c / \lambda \quad \dots\dots 1)$$

Dimana: h = konstanta plank, $6,626 \times 10^{-34}$ Js

c = cepat rambat cahaya, 3×10^8 ms⁻¹

λ = panjang gelombang cahaya (He, *et.al*, 2017)

Berdasarkan persamaan 1) diketahui jika semakin kecil bandgap maka cahaya akan diserap pada panjang gelombang yang lebih panjang (red shift). Jika semakin besar nilai λ maka efisiensi penyerapan cahaya akan meningkat (He, *et.al*, 2017)

Tabel 1. Hasil perhitungan energi HOMO dan LUMO, bandgap (ΔE), energi total, dan momen dipol (μ) zat warna organik tipe D- π -A

Dye	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	E _{TOTAL} (Ev)	μ (Debyes)
1	-7,3231	-1,7306	5,5925	-138335	6,779
2	-7,3641	-1,6189	5,7452	-121418	7,079
3	-7,3191	-1,4712	5,8479	-142724	5,841
4	-7,2458	-1,7422	5,5036	-155251	7,294

5	-7,3201	-1,7640	5,5561	-142181	6,793
6	-7,3269	-1,7239	5,6030	-131800	6,263
7	-7,2867	-1,7342	5,5525	-141274	7,479
8	-7,3386	-1,8253	5,5133	-145050	7,891
9	-7,3077	-1,6214	5,6863	-142771	6,742

Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa zat warna organik yang memiliki bandgap paling kecil adalah zat warna organik 4 yaitu sebesar 5,5036 eV dengan energi total yang paling negatif yaitu -155251 eV. Hal ini menunjukkan bahwa zat warna organik 4 (1-dimetil-3-N-trifenilamin-2-2,2':5'-2"-tertiofen-2-karbon-disianida) lebih potensial untuk menyerap cahaya, dengan panjang gelombang yang lebih panjang dibandingkan zat warna 8 (1-dimetil-3N-trifenilamin-3,4-etoksi-4H-siklo-penta (2,1-b:3,4-b) ditiofen-2-karbon-disia-nida) zat warna organik lainnya. Dilihat dari struktur molekulnya, zat warna organik 4 didesain dengan 3 cincin tiofen yang banyak terdapat rantai π -konjugasi sehingga resonansi elektron dari struktur donor ke akseptor semakin panjang yang menyebabkan bandgap zat warna organik 4 lebih kecil dari 8 zat warna organik lainnya.

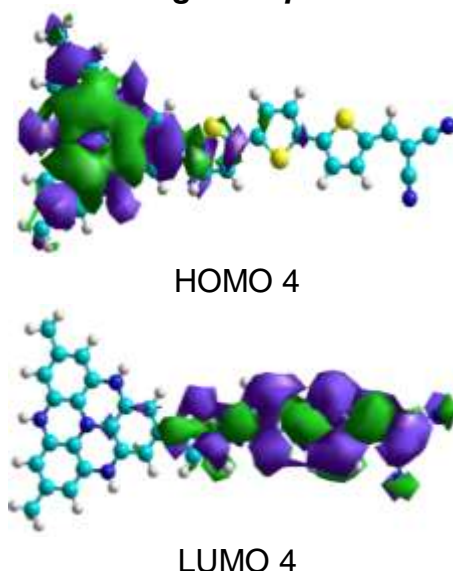
Momen dipol

Momen dipol merupakan suatu ukuran yang dipakai untuk menunjukkan kemampuan suatu molekul membentuk pusat muatan negatif dan positif. Perbedaan keelektro-negatifan yang besar antara variasi rantai π -konjugasi menyebabkan nilai momen dipol yang besar. Nilai momen dipol yang semakin besar akan menunjukkan kemudahan pembentukan pusat muatan positif dipita donor dan pusat muatan negatif dipita akseptor. Nilai momen dipole yang besar menunjukkan semakin meningkatnya efisiensi serapan cahaya (Patil *et.al*, 2018). Berdasarkan Tabel 4.1 dapat dilihat zat warna organik 8 memiliki momen dipol yang paling besar dibandingkan zat warna organik lainnya, yaitu 7,891 D namun memiliki bandgap lebih besar dari zat warna organik 4 dengan nilai 5,5133 eV. Zat warna organik 4 jika dibandingkan dengan zat warna organik 8, zat warna organik 8 memiliki rantai π -konjugasi yang disusun oleh atom oksigen (O) yang lebih elektronegatif dari atom sulfur, sehingga momen dipolnya lebih besar dari zat warna organik 4, tetapi zat warna organik 8 resonansinya terputus pada atom O, sehingga bandgap yang dihasilkan lebih besar dari zat warna organik 4. Pada zat warna organik 4 resonansinya berlanjut, sehingga bandgap yang dihasilkan lebih kecil dari zat warna organik 8.



Gambar 6. Struktur molekul zat warna organik 8 (1-dimetil-3N-trifenilamin-3,4-etoksi-4H-siklopenta (2,1-b:3,4-b) ditiofen-2-karbon -disianida) setelah optimasi

Counter HOMO dan LUMO zat warna organik tipe D- π -A



Gambar 7. Counter HOMO dan LUMO pada zat warna organik 4

Counter HOMO dan LUMO merupakan luaran data yang menunjukkan *density* elektron pada pita energi dari masing-masing zat warna organik, warna ungu dan hijau menunjukkan salah satunya adalah *density* elektron pada orbital molekul *bonding* dan yang lainnya pada orbital molekul *antibonding*. Counter HOMO menunjukkan *density* elektron pada pita HOMO, sedangkan counter LUMO menunjukkan *density* elektron pada pita LUMO. Dari hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa *density* elektron pada daerah HOMO berada pada rantai donor sedangkan *density* elektron untuk daerah LUMO berada di rantai akseptor dari zat warna organik. Hal ini sesuai dengan teori bahwa HOMO merupakan pita energi yang mendonorkan elektron dan LUMO merupakan pita energi yang menerima elektron (Imelda, 2020).

Pengaruh penambahan gugus penarik dan pendorong elektron pada zat warna organik tipe D- π -A

Tabel 2. Hasil perhitungan energi HOMO dan LUMO, energi total, bandgap, momen dipol, volume, dan keelektronegatifan zat warna organik 4 dengan penambahan gugus penarik dan pendorong elektron.

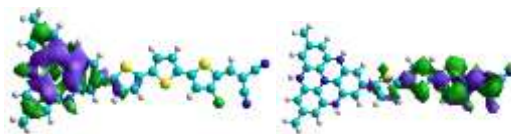
Dye(*)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{Total} (eV)	ΔE (eV)	μ (Debyes)	Keelektronegatifan (eV)
--------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	--------------------	-------------------	----------------------------

4	-7,2458	-1,7422	-155251	5,5036	7,294	4,4940
4.1	-7,2780	-1,7623	-166119	5,5157	8,332	4,5202
4.2	-7,2640	-1,7755	-163551	5,4885	7,912	4,5198
4.3	-7,2807	-2,0488	-174309	5,2319	9,292	4,6648
4.4	-7,2512	-1,9418	-178566	5,3094	7,722	4,5965
4.5	-7,3058	-1,7474	-168308	5,5584	6,870	4,5266
4.6	-7,1652	-1,7838	-312679	5,3814	4,667	4,4745
4.7	-7,3552	-2,2180	-187457	5,1372	10,32	4,7366
4.8	-7,2124	-1,9202	-331851	5,2922	7,136	4,5663



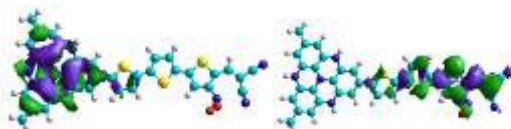
HOMO 4.1

LUMO 4.1



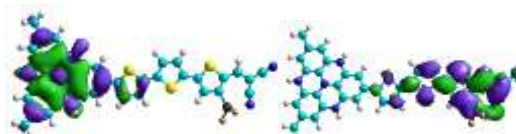
HOMO 4.2

LUMO 4.2



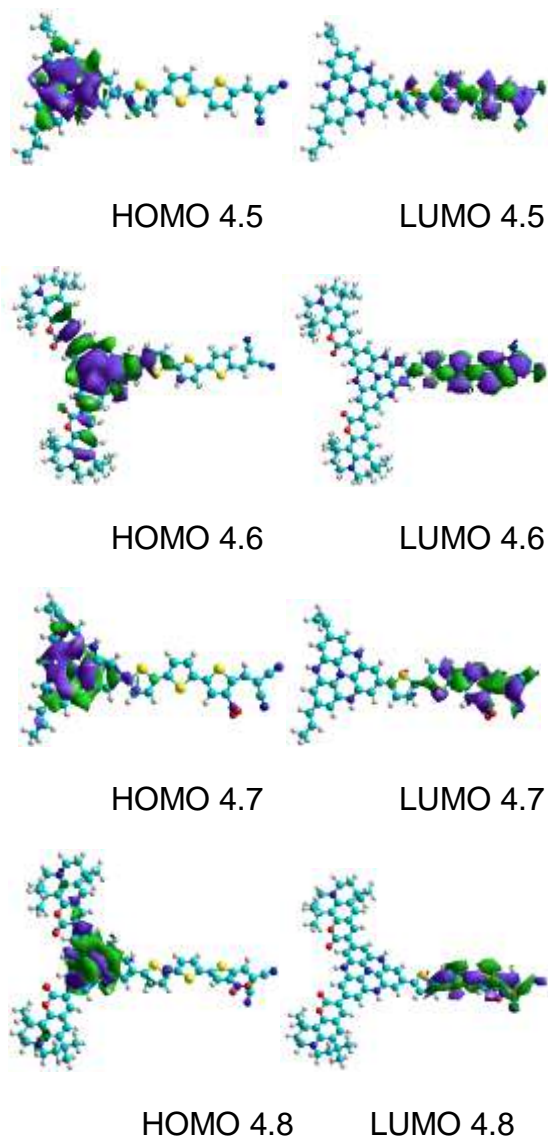
HOMO 4.3

LUMO 4.3



HOMO 4.4

LUMO 4.4



Gambar 8. Counter HOMO dan LUMO zat warna organik 4 dengan penambahan gugus penarik dan pendorong electron

Dari Gambar 8 terlihat counter HOMO berada pada rantai Donor dan counter LUMO berada pada rantai akseptor

Kesimpulan

Berdasarkan 9 variasi struktur rantai π -konjugasi, zat warna organik 4 memiliki bandgap terkecil yaitu sebesar 5,5 eV dan momen dipol sebesar 7,3 D karena memiliki rantai π -konjugasi yang lebih panjang sehingga lebih potensial untuk menyerap cahaya. Zat warna organik 4.3 mampu menurunkan bandgap menjadi 5,2 eV dan momen dipol 9,3 D dengan penambahan gugus NO_2 sebagai penarik elektron. Zat warna organik 4.7 lebih potensial untuk menyerap cahaya dibandingkan zat warna organik 4, karena bandgapnya lebih kecil yaitu 5,1 eV dan momen dipol yang paling besar yaitu sebesar

10,3 D dengan penambahan C_3H_5 sebagai gugus pendorong elektron dan NO_2 sebagai gugus penarik elektron.

Referensi

- Amkassou, A. and Zgou, H. (2019) 'New dyes for DSSC containing thienylen-phenylene: A theoretical investigation', *Materials Today: Proceedings*, 13, pp. 569–578. doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.015
- Aziz, H., Admin, A., Syukri, Safni, dan Olly, N. T., **2013**, *Pengantar Fotokimia*. Sukabina Press: Padang.
- Dutta, R., Ahmed, S. and Kalita, D. J. (2020) 'Theoretical design of new triphenylamine based dyes for the fabrication of DSSCs: A DFT/TD-DFT study', *Materials Today Communications*, 22(October 2019), p. 100731. doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100731
- Hadeli; S., Riky, Fernando, T., Maulidis, dan Silvia R., **2013**, Dye-sensitized solar cells (DSSC) berdasarkan nanopori TiO_2 menggunakan antosianin dari berbagai sumber alami, *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*, 155.
- He, L.J, Chen, J, Bai, F.Q, Jia, R, Wang, J, Zhang, H.X, 2017, Fine.tuning π -spacer for high efficiency performance DSSC: A theoretical exploration with D- π -A based organic dye, *J, dye.pig*, 141, 251-261
- 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 Journal of Chemistry*. 13(1). 121-130
- Li, H. B., Zhang, J., Wu, Y., Jin J. L., Duan, Y. A., Su, Z. M., and Geng, Y., **2014**, Theoretical study and design of triphenylamine-malononitrile-based p-type organic dyes with different π -linker for dyes-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 108, 106.
- Manurung, R., Rosdeneli, H., dan Irvan., **2004**, Perombakan zat warna azo reaktif secara anaerob-aerob. *e-USU Repository*, 3.
- Naik, P. *et al.* (2018) 'New carbazole based dyes as effective co-sensitizers for DSSCs sensitized with ruthenium (II) complex (NCSU-10)', *Journal of Energy Chemistry*, 27(2), pp. 351–360. doi: 10.1016/j.jechem.2017.12.013
- Obotowo, I. N., Obot, I. B. and Ekpe, U. J. (2016) 'Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives', *Journal of Molecular Structure*, 1122, pp. 80–87. doi: 10.1016/j.molstruc.2016.05.080
- Patil, D.S, Avhad, K.C, Sekar,N, 2018, Linear correlation between DSSC efficiency, intramolecular charge transfer characteristics, and NLO properties – DFT approach, *J.Comp.theorec.chem*, 1138, 75-83

Pranowo, H, 2011, Pengantar Kimia Komputasi, Lubuk Agung, Bandung

Setiadji, S., Althar, L.I., dan Bio, I. A., **2015**, Studi komputasi senyawa dopamin dan dopamin-Ti(OH)₂ untuk aplikasi sel surya tersensitasi zat warna, 2 (IX), 205.

Tan, Y. Y., Wei, H. T., and Sergei, M., **2014**, Computational design of small organik dye with strong visible absorption by controlled quinoidization of the thiopen unit. *Chemical Physics Letters*, 593, 14-19

Wulandari, H.E., dan Gontjang, P., **2012**, Studi awal fabrikasi (DSSC) menggunakan ekstraksi bunga sepatu (*Hibiscusrosa sinensis l*) sebagai dye-sensitized dengan variasi lama absorpsi dye. *ITS, Surabaya*.