

MODIFIKASI STRUKTUR ZAT WARNA BERBASIS TRIFENILAMIN UNTUK MENINGKATKAN KINERJA *Dye-SENSITIZED SOLAR CELLS* (DSSCs): METODE KOMPUTASI

Imelda^{1*}, Hermansyah Aziz², Honesti Putri³

^{1,2,3}Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Andalas
Kampus Limau Manis, Padang, 25163, Indonesia

*Email: imelda@sci.unand.ac.id

Abstrak

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi zat warna organik secara komputasi dengan struktur tipe D-A (Donor-Akseptor) dan D- π -A (Donor- π konjugasi-Akseptor). Struktur molekul digambarkan menggunakan software *Gauss View 6.0* dan dihitung menggunakan paket software *Gaussian'16W* dengan metode DFT/TDDFT serta basis set B3LYP/6-31G. Zat warna trifenilamin digunakan sebagai rantai donor yang dimodifikasi dengan cara memvariasikan rantai akseptor. Variasi rantai akseptor pada tipe D-A yang digunakan Piridin, Pirimidin, Purin dan Kuinolin. Sedangkan Asam Benzoat, Asam Asetat, Asam Format dan Asam Sianoakrilik digunakan sebagai variasi rantai akseptor tipe D- π -A. Selanjutnya dilakukan optimasi dengan menambahkan gugus pendorong yaitu -CH₃, -CH=CH₂, dan -NH₂ dan gugus penarik -OH, -CN, -NO₂. Hasil perhitungan pada zat warna tipe D-A menunjukkan bahwa rantai akseptor purin yang dinamakan dengan *Dye 3* memiliki *bandgap* yang paling kecil dan serapan cahaya yang paling besar. Sedangkan perhitungan pada zat warna tipe D- π -A menunjukkan bahwa *Dye 6* dengan rantai akseptor asam asetat memiliki *bandgap* yang paling kecil dan serapan cahaya yang paling besar. Untuk penambahan gugus pendorong maupun penarik elektron didapatkan hasil bahwa tidak mampu menurunkan *bandgap* dari zat warna tipe D- π -A. Jadi, pada penelitian ini dihasilkan bahwa struktur zat warna organik dengan rantai donor trifenilamin, π konjugasi purin, rantai akseptor Asam Asetat merupakan struktur zat warna paling efisien yang dapat meningkatkan efisiensi serapan cahaya pada DSSCs.

Kata kunci : Trifenilamin, D-A, D- π -A, DFT/TDDFT, DSSCs

Abstract

In this study, computational modification of organic dyes with structures of type D-A (Donor-Acceptor) and D- π -A (Donor- π conjugation-Acceptor) was carried out. The molecular structure was described using Gauss View 6.0 software and calculated using the Gaussian'16W software package with the DFT/TDDFT method and the B3LYP/6-31G basis set. Triphenylamine dye was used as a modified donor chain by varying the acceptor chain. The variation of the acceptor chain on type D-A used pyridine, pyrimidine, purine and quinoline. Meanwhile, Benzoic Acid, Acetic Acid, Formic Acid and Cyanoacrylic Acid were used as variations of the D- π -A type acceptor chain. Further optimization was carried out by adding a driving group, namely -CH₃, -CH=CH₂, and -NH₂ and a withdrawal group -OH, -CN, -NO₂. The results of calculations on type D-A dyes show that the purine acceptor chain called Dye 3 has the smallest bandgap and the largest light absorption. While the calculation of the D- π -A type dye shows that Dye 6 with acetic acid acceptor chain has the smallest bandgap and the largest light absorption. For the addition of electron-withdrawing and driving groups, the results showed that they were not able to reduce the bandgap of D- π -A type dyes. So, in this study, it was found that the structure of organic dyes with triphenylamine donor chain, purine conjugated, acetic acid acceptor chain was the most efficient dyestuff structure that could increase the efficiency of light absorption in DSSCs.

Key words : Triphenylamine, D-A, D- π -A, DFT/TDDFT, DSSCs

Pendahuluan

Panel surya merupakan alat yang terdiri dari sel surya yang dapat mengubah cahaya menjadi listrik. Dikatakan sebagai surya atau matahari karena merupakan sumber cahaya terkuat yang dapat dimanfaatkan manusia (Abrori, M, dkk, 2017). Salah satu sel surya yang ekonomis dan memiliki kinerja yang tinggi adalah DSSCs. DSSCs adalah suatu alat/piranti yang dapat mengubah energi cahaya menjadi energi listrik (Pangestuti, Gunawan & Haris, 2008). Peralatan DSSCs menggunakan semikonduktor TiO_2 yang berperan dalam menyerap cahaya. Sayangnya TiO_2 hanya mampu menyerap sinar UV karena memiliki *bandgap* sekitar 3,13 - 3,6 eV. Oleh karena itu, dibutuhkan *sensitizer* untuk meningkatkan efisiensi serapan cahaya peralatan DSSCs (Valencia, Marin, & Restrepo, 2010). *Sensitizer* sangat penting untuk menghasilkan *bandgap* yang akan berpengaruh terhadap efisiensi semikonduktor yang digunakan. Selisih antara orbital molekul HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) disebut dengan *bandgap*. Ketika cahaya diserap zat warna maka akan terjadi eksitasi elektron dari pita HOMO ke pita LUMO. Besarnya energi eksitasi ini setara dengan *bandgap* zat warna (Krishnan, *et. al*, 2020). Berdasarkan Hukum Planck yaitu $E = h.c/\lambda$ maka semakin kecil ΔE maka cahaya akan diserap pada panjang gelombang yang lebih besar, dimana semakin besar panjang gelombang maka semakin banyak cahaya yang diserap. Hal ini menyebabkan semakin mudahnya proses eksitasi elektron dari orbital HOMO ke orbital LUMO dengan tingkat energi tinggi, sehingga kepekaan terhadap cahaya juga semakin meningkat (Atkins, 2019).

Prinsip kerja dari DSSCs adalah apabila permukaan sel terpancar sinar matahari, elektron zat warna dari level HOMO tereksitasi ke tingkat energi LUMO dengan adanya foton yang berenergi, kemudian elektron diinjeksikan ke anoda TiO_2 , sehingga mengalir elektron dari anoda ke katoda inert, kemudian elektron akan ditransfer kembali oleh elektrolit ke zat warna. Ini terjadi secara siklus melingkar yang menghasilkan arus listrik. Semikonduktor bertindak sebagai akseptor elektron dari zat warna. Salah satu zat warna yang umum digunakan dalam peralatan DSSCs adalah zat warna organik. Zat warna organik bisa ditingkatkan daya sensitisasinya dengan merekayasa struktur molekul tersebut, beberapa zat warna organik yang diteliti pada peralatan DSSCs diantaranya senyawa organik dengan struktur D-A dan D- π -A (Hongbo, *et.al* 2018). Struktur D-A

terdiri dari rantai donor (D) dan akseptor (A), sedangkan D- π -A terdiri dari rantai donor (D), rantai π konjugasi (π) dan rantai akseptor (A).

Saat ini, zat warna organik memiliki efisiensi dibawah zat warna yang mengandung logam. Untuk itu, dilakukan upaya peningkatan kinerjanya dengan cara mengubah tipe molekulnya menjadi D-A dan D- π -A. Sistem D- π -A menjadi desain dasar dalam zat warna organik tersensitasi, karena karakter transfer muatan intramolekular fotoinduksi yang efektif dan memiliki banyak pilihan untuk mengatur karakter fotovoltaiik yang terdiri dari rantai donor, π konjugasi dan akseptor (Imelda, Emdeniz & Rizka, 2017).

Kimia komputasi merupakan cabang ilmu kimia yang menggunakan program komputer untuk menghitung sifat molekul dan perubahan yang berdasarkan pada hasil teori kimia (Tan, Wei, Sergei, 2014). *Density Funcional Theory* adalah salah satu metode komputasi yang digunakan untuk perhitungan kimia. Metode ini memudahkan kimiawan untuk meramalkan struktur dan karakteristik dari suatu senyawa. DFT merupakan suatu metode komputasi yang mempelajari sifat molekul berdasarkan pada penentuan densitas elektron molekul (Khosravi, 2019).

Zat warna tipe D- π -A (Donor- π berkonjugasi-Akseptor) merupakan tipe yang banyak dianalisa sebagai sensitizer pada DSSCs menggunakan program komputasi dengan metode perhitungan *Density Funcional Theory* (DFT) yang memiliki kelebihan berupa hasil perhitungan lebih akurat (Pranowo, 2016). Selain itu zat warna dengan tipe D- π -A memiliki stabilitas serta efisiensi yang baik pada DSSCs karena memiliki sifat *push and pull* (Pramanik, et.al, 2015). Trifenilamin merupakan suatu senyawa dengan kromofor struktural yang terdiri dari nitrogen sebagai pusat atom (Lian, Zhao, Cheng, 2017). Molekul trifenilamin dapat menekan agregasi struktur nonplanar senyawa *Dye*, dan membuat struktur zat warna menjadi lebih planar sehingga potensial dijadikan sebagai *sensitizer pada DSSCs* (Ainurraziqin, Sudarlin & Artsanti, 2018). Oleh karena itu, penulis tertarik untuk melaksanakan penelitian yaitu melakukan studi komputasi dengan memodifikasi struktur zat warna trifenilamin struktur tipe D-A dan D- π -A menggunakan metode perhitungan DFT.

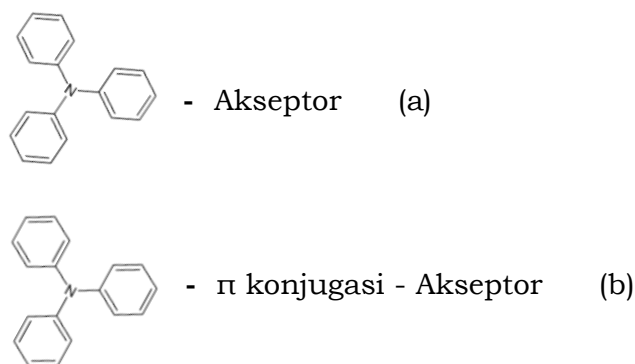
Metode

Alat dan Bahan

Penelitian ini menggunakan perangkat PC/Laptop dan software *Gauss View 6.0* dan *Gaussian 16W*.

Optimasi Molekul

Optimasi geometri dilakukan dengan menggunakan metode DFT/TD-DFT serta basis set B3LYP/6-31G (Foresmen & Frisch, 2015). Optimasi dimulai dengan variasi rantai akseptor tipe D-A. Dari variasi ini diperoleh zat warna yang efisien. Selanjutnya ditambahkan struktur zat warna dengan variasi akseptor tipe D- π -A. Setelah itu, didapatkan zat warna optimal dari tipe D- π -A. Kemudian, zat warna optimal tersebut ditambahkan dengan gugus pendorong dan penarik elektron. Struktur zat warna organik tipe D-A dan D- π -A dapat dilihat pada Gambar 1. Dimana trifenilamin sebagai rantai donor, dan rantai akseptor divariasikan. Pada tipe D-A, rantai akseptor terbaik di jadikan rantai π konjugasi pada tipe D- π -A.



Gambar 1. Struktur zat warna organik tipe D-A (a) dan D- π -A (b)

Zat warna tipe D-A kemudian divariasikan rantai akseptornya dengan Piridin, Pirimidin, Purin dan Kuinolin. Sedangkan zat warna tipe D- π -A divariasikan rantai akseptornya dengan molekul asam organik yang bersifat penarik elektron kuat yaitu asam benzoat, asam asetat, asam format dan asam sianokrilik. Zat warna optimal dari tipe D- π -A kemudian ditambahkan gugus pendorong dan penarik elektron untuk melihat serapan cahayanya. Gugus pendorong elektron terdiri dari $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$ dan gugus penarik elektron terdiri dari $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$.

Analisis Data

Hasil optimasi molekul zat warna organik menghasilkan output data berupa struktur geometri optimal, energi HOMO dan LUMO, contour HOMO dan LUMO, spektrum Uv-Vis, energi eksitasi, panjang gelombang serapan cahaya, f (*oscillator strength*), Berdasarkan output data kemudian dilakukan penentuan nilai energi elektronik berupa ΔE (*band gap*) dan parameter optik berupa LHE (*light harvesting efficiency*) dan dianalisis kemampuan zat warna dalam meningkatkan serapan cahaya DSSCs (Imelda.*et.al*, 2020).

Nilai *bandgap* dapat diperoleh dengan rumus :

$$\text{Bandgap } (\Delta E) = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

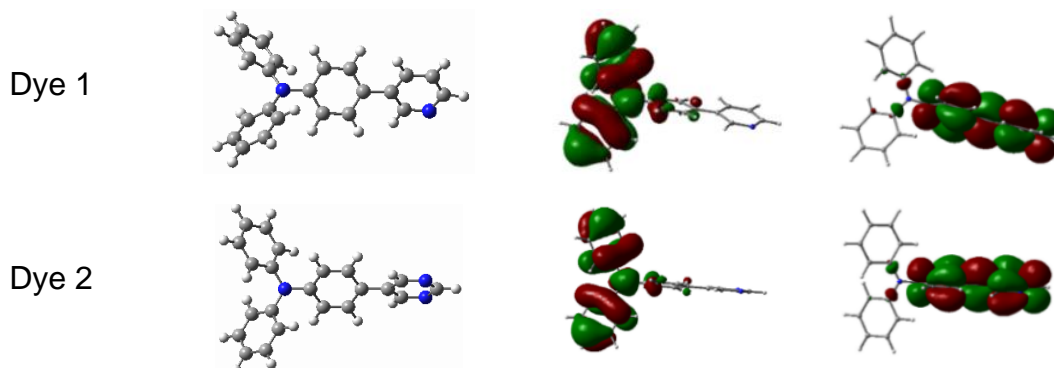
Dan LHE dapat diperoleh dengan rumus:

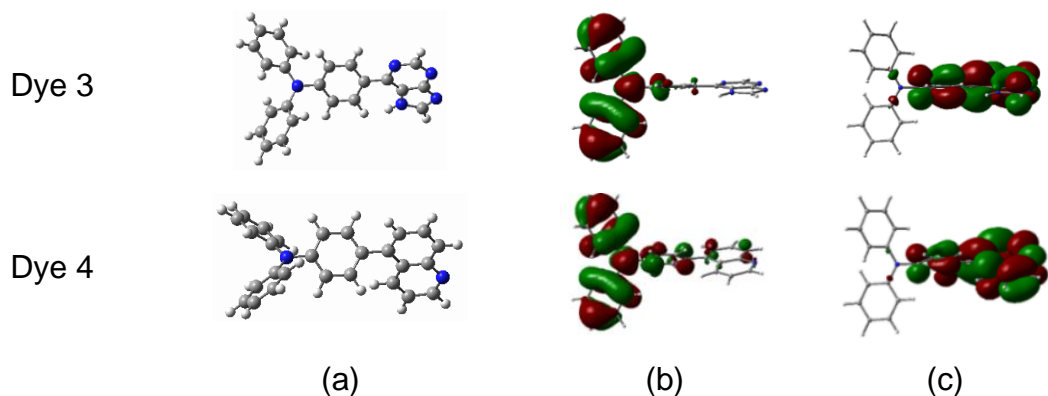
$$\text{LHE} = 1 - 10^{-f}$$

Hasil dan Pembahasan

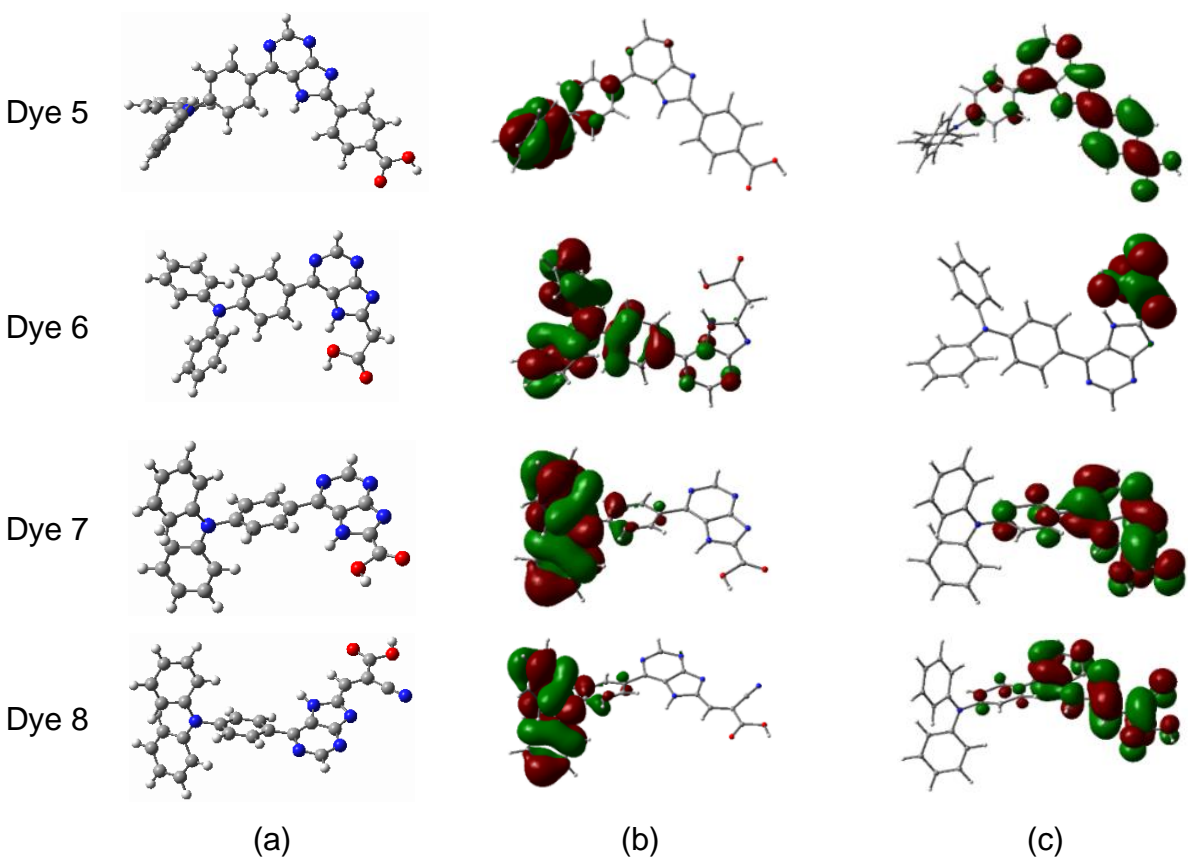
Optimasi Geometri Zat Warna Organik Tipe D-A dan D- π -A Variasi rantai Akseptor

Zat warna organik tipe D-A variasi rantai akseptor didapatkan hasil yang paling efisien pada *Dye 3* yaitu zat warna dengan struktur rantai akseptor purin. Struktur geometri optimal dan *contour* HOMO-LUMO zat warna tipe D-A variasi rantai akseptor ditunjukkan pada Gambar 2 dan struktur geometri optimal dan *contour* HOMO-LUMO zat warna tipe D- π -A variasi rantai akseptor ditunjukkan pada Gambar 3.





Gambar 2. Struktur Geometri (warna atom C= abu, N= biru, H = putih) (a) *contour* HOMO dan *contour* LUMO (b) dari Dye 1-4 setelah dioptimasi dengan basis set B3LYP/6-31G (warna: hijau = orbital bonding, merah = orbital antibonding).



Gambar 3. Struktur geometri (warna atom C= abu, N= biru, H = putih) (a) *contour* HOMO dan *contour* LUMO (b) dari Dye 5-8 setelah dioptimasi dengan basis set B3LYP/6-31G (warna: hijau = orbital bonding, merah = orbital antibonding).

Dari Gambar 2. dan 3 dapat dilihat bahwa *contour* HOMO menunjukkan kerapatan elektron pada pita HOMO dan bersifat donor elektron sedangkan *contour* LUMO menunjukkan kerapatan elektron pada pita LUMO dan bersifat akseptor elektron (Utami, 2019). Hal ini menunjukkan, saat terjadi eksitasi elektron, gugus trifenilamin berperan dengan baik sebagai gugus pendorong elektron dan gugus purin berperan dengan baik sebagai gugus penarik elektron (Imelda.*et.al*, 2020).

Bandgap (ΔE)

Sensitizer yang efisien digunakan pada DSSCs diharapkan mampu menghasilkan *bandgap* paling kecil. *Bandgap* merupakan selisih tingkat energi pada orbital molekul HOMO dan LUMO. HOMO adalah orbital molekul yang ditempati elektron dengan energi tertinggi (pita valensi). LUMO adalah orbital molekul yang tidak ditempati elektron dengan energi terendah (pita konduksi). Nilai *bandgap* terkecil menunjukkan penyerapan cahaya yang besar dan pergeseran panjang gelombang kearah panjang gelombang yang lebih panjang (Imelda.*et.al*, 2020).

Hasil perhitungan nilai Energi HOMO, Energi LUMO dan *bandgap* zat warna tipe D-A ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai energi *frontier* zat warna tipe D-A

Zat warna	Akseptor	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Trifenilamin	-	-4,9535	-0,2748	4,6787
Dye 1	Piridin	-4,9788	-2,0082	2,9706
Dye 2	Pirimidin	-5,0860	-2,0844	3,0016
Dye 3	Purin	-5,1249	-2,3948	2,7301
Dye 4	Kuinolin	-4,9538	-1,8884	3,0654

Dari Tabel 1. dapat dilihat bahwa Dye 3 memiliki *bandgap* paling kecil sebesar 2,7301 eV yang memiliki efisiensi yang baik terhadap serapan cahaya. Hal ini disebabkan karena pada rantai akseptor Dye 3 terdapat banyak elektron π berkonjugasi dan atom N. Atom N memiliki nilai keelektronegatifan 3,04 lebih besar dibandingkan dengan atom C yaitu 2,55. Atom-atom yang elektronegatif lebih mudah menarik elektron dari atom yang kurang elektronegatif (elektron ditarik dari atom yang elektropositif ke atom yang

elektronegatif) (Utami, 2019). Akibatnya resonansi elektron π dalam molekul terjadi lebih mudah dan lebih panjang. Semakin panjang resonansi elektron π maka semakin banyak elektron yang berperan dalam proses eksitasi elektron sehingga cahaya akan diserap pada panjang gelombang yang lebih panjang (*red shift*). Sedangkan untuk hasil perhitungan nilai Energi HOMO, Energi LUMO dan bandgap zat warna tipe D- π -A dapat dilihat pada Tabel 2.

Data Tabel 2. menunjukkan bahwa zat warna organik tipe D- π -A variasi akseptor Dye 6 dengan akseptor asam asetat memiliki *bandgap* paling kecil sebesar 0,9965 eV yang menandakan memiliki efisiensi yang baik terhadap serapan cahaya. Dye 5 memiliki gugus benzen yang akan menyebabkan resonansi elektron π akan lebih panjang. Tetapi Dye 5 memiliki bandgap yang lebih besar dari Dye 6 karena Dye 6 memiliki struktur molekul yang lebih planar dibanding Dye 5 sehingga transfer elektron lebih mudah. Untuk Dye 8 juga memiliki kecenderungan rantai akseptor yang lebih planar sehingga transfer elektron yang terjadi juga akan lebih mudah. Akan tetapi Dye 8 memiliki bandgap yang lebih tinggi karena adanya gugus penarik elektron yang kuat yaitu $-C\equiv N$ yang menyebabkan elektron tertarik ke arah gugus tersebut sehingga resonansi elektron π akan lebih pendek, sedangkan Dye 7 memiliki rantai akseptor yang lebih pendek yang menyebabkan bandgap juga lebih besar.

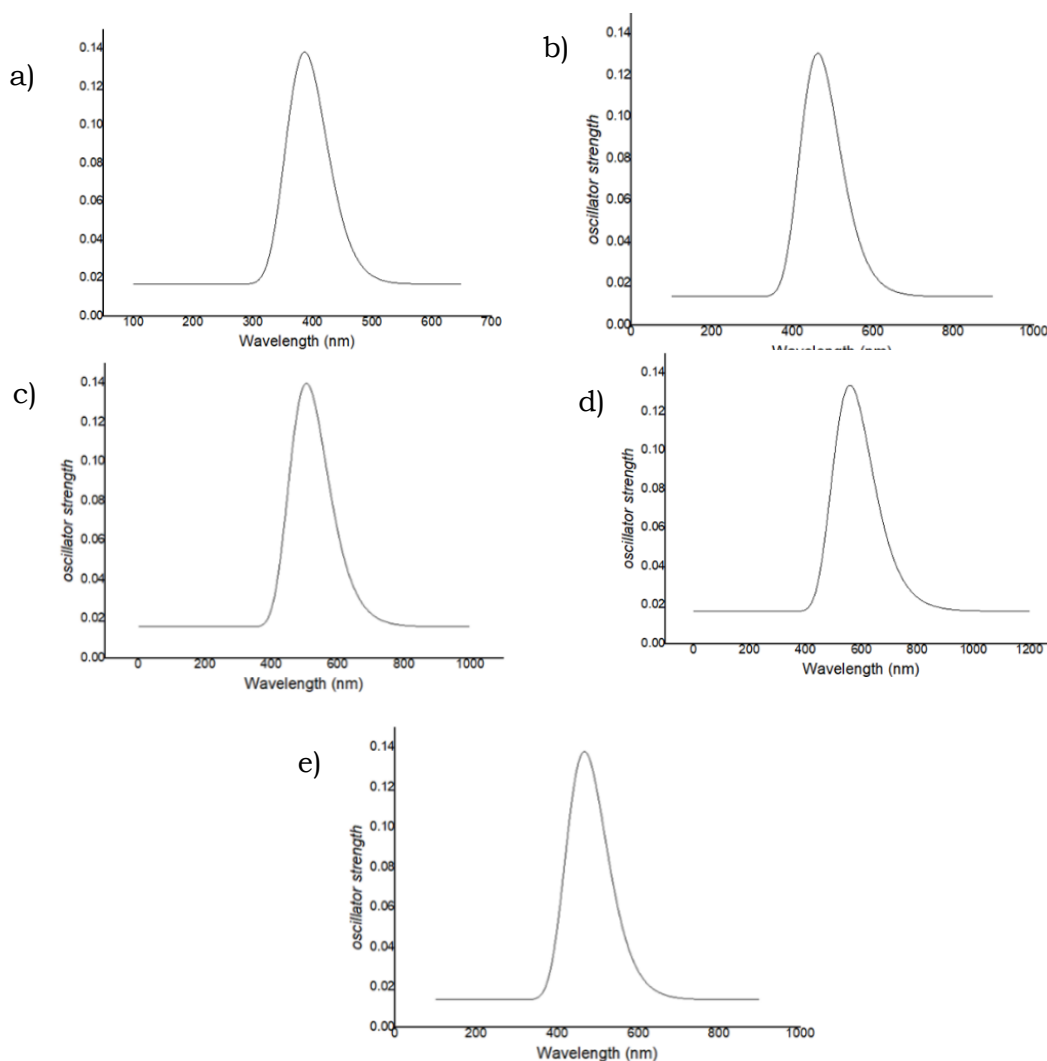
Dari Tabel 2. dapat dilihat bahwa zat warna organik tipe D- π -A variasi akseptor Dye 6 dengan akseptor asam asetat memiliki *bandgap* paling kecil sebesar 0,9965 eV yang menandakan memiliki efisiensi yang baik terhadap serapan cahaya. Dye 5 memiliki gugus benzen yang akan menyebabkan resonansi elektron π akan lebih panjang. Tetapi Dye 5 memiliki bandgap yang lebih besar dari Dye 6 karena Dye 6 memiliki struktur molekul yang lebih planar dibanding Dye 5 sehingga transfer elektron lebih mudah. Untuk Dye 8 juga memiliki kecenderungan rantai akseptor yang lebih planar sehingga transfer elektron yang terjadi juga akan lebih mudah. Akan tetapi Dye 8 memiliki bandgap yang lebih tinggi karena adanya gugus penarik elektron yang kuat yaitu $-C\equiv N$ yang menyebabkan elektron tertarik ke arah gugus tersebut sehingga resonansi elektron π akan lebih pendek, sedangkan Dye 7 memiliki rantai akseptor yang lebih pendek yang menyebabkan bandgap juga lebih besar.

Tabel 2. Nilai energi *frontier* zat warna tipe D- π -A

Zat warna	Akseptor	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Dye 5	Asam Benzoat	-5,1111	-2,9769	2,1342
Dye 6	Asam Asetat	-5,0401	-4,0436	0,9965
Dye 7	Asam Format	-5,1649	-3,2789	1,8860
Dye 8	Asam Sianoakrilik	-5,2131	-3,8912	1,3219

Spektrum Absorpsi

Adapun spektrum absorpsi trifenilamin dan variasi akseptor D-A diperlihatkan pada Gambar 4. dan transisi elektroniknya diperlihatkan pada Tabel 3.

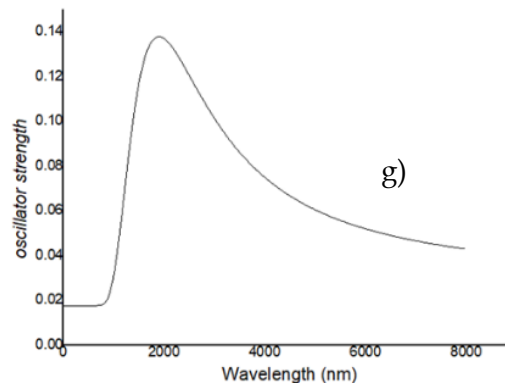
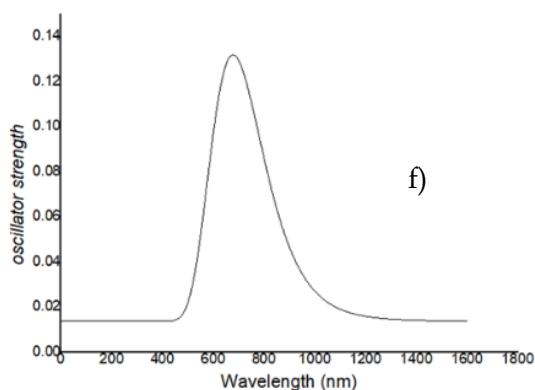


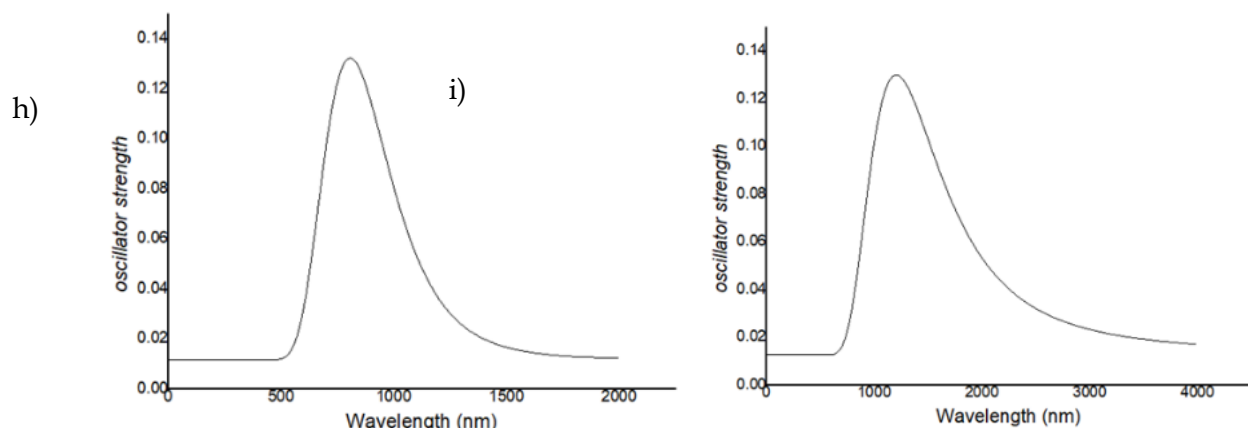
Gambar 4. Spektrum UV-Vis a) Trifenilamin, b) Dye 1, c) Dye 2, d) Dye 3, e) Dye 4

Berdasarkan Gambar 4. dan Tabel 3. diketahui serapan cahaya trifenilamin mencapai daerah sinar UV dan zat warna 1 sampai 4 mencapai daerah sinar tampak (*visible*) dengan serapan maksimum pada *Dye 3* dengan panjang gelombang 558,87 nm yang dihasilkan dari transisi elektron dari pita HOMO ke LUMO yang dapat dilihat pada tabel bagian konfigurasi OM (Orbital Molekul).

Tabel 3. Nilai transisi elektronik zat warna tipe D-A

Zat warna	λ eksitasi (nm)	Energi eksitasi (eV)	Konfigurasi OM	f
Trifenilamin	386,69	4,6787	H→L = 99,20%	$1,8 \times 10^{-5}$
Dye 1	463,26	3,2427	H→L = 99,31%	0,0529
Dye 2	505,85	3,0016	H→L = 99,38%	0,0387
Dye 3	558,87	2,7301	H→L = 99,41%	0,0346
Dye 4	467,06	3,0654	H→L = 99,40%	0,1125





Gambar 5. Spektrum UV-Vis f) Dye 5, g) Dye 6, h) Dye 7, i) Dye 8

Sedangkan untuk tipe D- π -A, spektrum absorpsi dan tabel transisi elektroniknya dapat dilihat pada Gambar 5 dan Tabel 4.

Tabel 4. Nilai transisi elektronik zat warna tipe D- π -A

Zat warna	λ eksitasi (nm)	Energi eksitasi (eV)	Konfigurasi OM	f
Dye 5	667,27	2,1342	H \rightarrow L = 99,76%	0,0535
Dye 6	1894,13	0,9965	H \rightarrow L = 99,85%	0,0168
Dye 7	805,12	1,8860	H \rightarrow L = 99,77%	0,0258
Dye 8	1201,29	1,3219	H \rightarrow L = 99,94%	0,0232

Hasil yang ditunjukkan pada Gambar 5. dan Tabel 4. adalah zat warna organik tipe D- π -A variasi akseptor yang mampu menyerap cahaya terbaik yaitu Dye 6 yang memiliki pergeseran puncak serapan sampai pada panjang gelombang 1894 nm yang dihasilkan dari eksitasi elektron pada pita HOMO ke LUMO yang dapat dilihat pada tabel bagian konfigurasi OM (Orbital Molekul) sehingga nilai panjang gelombang yang dihasilkan menunjukkan daerah sinar IR dekat. Apabila molekul mampu menyerap sinar IR maka molekul tersebut juga mampu menyerap sinar UV dan sinar tampak. Pada jam 11.00-13.00 sinar UV menghasilkan intensitas sinar yang lebih besar dan paling optimal sedangkan sinar tampak dihasilkan pada siang hari sampai sore hari serta sinar IR

dominan dihasilkan pada malam hari (Hongbo, *et.al*, 2018). Peralatan DSSCs dengan *sensitizer* Dye 6 dengan rantai akseptor asam asetat mampu menyerap cahaya pada siang hari sampai malam hari.

Analisis Sifat Listrik

Kemampuan zat warna dalam menghasilkan arus listrik dapat dilihat dari nilai parameter listrik berupa V_{oc} (tegangan arus terbuka), J_{sc} (rapat arus) dan efisiensi konversi energi (η) (Seo, 2016). Hasil perhitungan Nilai LHE dan V_{oc} dari zat warna tipe D-A dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Nilai LHE dan V_{oc} dari zat warna tipe D-A

Zat warna	Akseptor	LHE	V_{oc} (eV)
Dye 1	Piridin	0,1147	1,9918
Dye 2	Pirimidin	0,0854	1,9156
Dye 3	Purin	0,0767	1,6051
Dye 4	Kuinolin	0,2283	2,1115

Berdasarkan data Tabel 5. didapatkan *Dye 4* menghasilkan efisiensi konversi energi (LHE) yang lebih besar. Hal ini disebabkan karena rantai akseptor kuinolin memiliki struktur ikatan rangkap berkonjugasi yang lebih panjang sehingga resonansi elektron π juga akan lebih panjang, akibatnya transfer elektron lebih banyak. Ketika molekul menyerap banyak cahaya kekuatan osilasi dari molekul akan semakin besar sehingga membuat nilai f akan lebih besar dan nilai LHE juga akan besar karena nilai f berbanding lurus dengan nilai LHE. Sedangkan hasil perhitungan nilai LHE dan V_{oc} dari zat warna tipe D- π -A dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Nilai LHE dan V_{oc} dari zat warna tipe D- π -A

Zat warna	Akseptor	LHE	V_{oc} (eV)
Dye 5	Asam Benzoat	0,1159	1,0230
Dye 6	Asam Asetat	0,0995	-0,0436
Dye 7	Asam Format	0,0577	0,7210
Dye 8	Asam Sianoakrilik	0,0521	0,1087

Pada Tabel 6. menunjukkan bahwa zat warna tipe D- π -A variasi akseptor asam benzoat menghasilkan nilai LHE dan V_{oc} yang lebih besar sehingga efisiensi konversi energi yang dihasilkan juga akan lebih besar. Hal ini disebabkan karena variasi akseptor asam benzoat pada Dye 5 memiliki struktur yang lebih panjang sehingga transfer elektron lebih banyak dan resonansi elektronnya juga akan lebih panjang, ketika elektron bergerak pada struktur yang panjang, kekuatan osilasi dari elektron akan semakin besar sehingga membuat nilai f akan lebih besar dan nilai LHE juga akan besar karena nilai f berbanding lurus dengan nilai LHE. V_{oc} merupakan tegangan arus terbuka yang dimana tegangan merupakan besarnya gaya yang diberikan oleh molekul-molekul terhadap luas penampang, jadi semakin panjang tempat elektron bergerak maka semakin tinggi tegangan yang dihasilkan sehingga nilai V_{oc} akan lebih besar. Tetapi walaupun Dye 5 memiliki nilai LHE dan V_{oc} yang besar, Dye 6 memiliki nilai bandgap yang kecil dan besar panjang gelombang yang lebih besar daripada Dye 5 karena hal paling utama untuk melihat efisiensi zat warna adalah bandgap dan serapan panjang gelombang yang dihasilkan.

Pengaruh Gugus Pendorong dan Penarik Elektron

Penambahan gugus pendorong dan penarik elektron pada optimasi zat warna berbasis trifenilamin ini bertujuan untuk melihat bagaimana perubahan efisiensi dari zat warna tersebut terhadap penambahan gugus baru (Imelda, Emdeniz, Rizka, 2017). Sehingga nantinya diharapkan terjadi penurunan *bandgap* pada zat warna organik. Pada penambahan gugus pendorong dilanjutkan dari Dye 6 yang merupakan *bandgap* terkecil dari variasi akseptor tipe D- π -A. Untuk hasil perhitungan variasi penambahan gugus pendorong elektron dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Nilai energi *frontier* Dye 9-11

Zat warna	Gugus pendorong	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Dye 9	-CH ₃	-5,1239	-1,6789	3,4450
Dye 10	H ₂ C=CH	-5,1674	-1,8231	3,3443
Dye 11	-NH₂	-4,5687	-1,4285	3,1402

Dari Tabel 7 didapatkan Dye 11 dengan gugus NH_2 memiliki *bandgap* terkecil yaitu 3,1402 eV. Ini disebabkan gugus $-\text{NH}_2$ memiliki kemampuan dorongan elektron lebih kuat dibandingkan dengan CH_3 dan $\text{HC}=\text{CH}_2$, tetapi penambahan gugus pendorong elektron meningkatkan nilai *bandgap* karena menyebabkan berkurangnya keplanaran rantai donor sehingga transfer elektron lebih akan lebih sulit (Utami, N, 2019). Sedangkan untuk hasil perhitungan variasi penambahan gugus penarik elektron dapat dilihat pada Tabel 8.

Tabel 8. Nilai energi *fontier* Dye 12-14.

Zat warna	Gugus penarik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Dye 12	OH	-5,3062	-2,0435	3,2627
Dye 13	$-\text{C}\equiv\text{N}$	-5,4150	-2,0299	3,3851
Dye 14	NO_2	-5,4041	-3,1238	2,2803

Dari Tabel 8 didapatkan gugus NO_2 memiliki *bandgap* paling kecil yaitu 2,2803 eV. Hal ini terjadi karena NO_2 memiliki atom-atom yang bersifat elektronegatif lebih banyak dan memiliki nilai keelektronegatifan yang tinggi dibandingkan dengan gugus penarik lainnya. Elektronegatifitas merupakan ukuran kecenderungan atom untuk menarik elektron dan mengikatnya dalam atom tersebut. Yang artinya elektron dari atom-atom tersebut lebih mudah ditarik dari rantai donor. Tetapi adanya gugus penarik elektron menaikkan nilai *bandgap* Dye 6 karena posisi gugus penarik sebelum gugus akseptor sehingga resonansi elektron π mengarah ke gugus penarik bukan ke gugus akseptor, akibatnya resonansi elektron π menjadi lebih pendek.

Kesimpulan

Modifikasi zat warna berbasis trifenilamin menjadi tipe D-A dan D- π -A mampu meningkatkan efisiensi serapan cahaya trifenilamin karena terjadi penurunan nilai *bandgap* dari 4,6787eV menjadi 3,0016- 0,9965 eV dan daerah serapan cahaya mencapai 1804,13 nm. Penambahan gugus pendorong dan penarik elektron tidak mampu meningkatkan efisiensi serapan cahaya zat warna dan efisiensi daya DSSCs terlihat dari nilai *bandgap* terendah 2,2803 eV, lebih besar dari zat warna terbaik pada tipe D-A dan D- π -A. Berdasarkan nilai *bandgap* dan λ maka zat warna dengan rantai donor, trifenilamin, rantai π -konjugasi purin, rantai akseptor asam asetat adalah zat

warna yang menghasilkan efisiensi serapan cahaya dan daya yang terbaik karena diprediksi menghasilkan nilai Jsc besar dan intensitas cahaya kecil sehingga dihasilkan efisiensi daya listrik yang lebih besar.

Daftar Referensi

- Abrori, M., dkk (2017). Pemanfaatan *Solar Cell* Sebagai Sumber Energi Alternatif dan Media Pembelajaran Praktikum Siswa Di Pondok Pesantren “Nurul Iman” Sorogonen Timbulharjo, Sewon, Bantul, Yogyakarta Menuju Pondok Mandiri Energi: Vol 1. No 1. 17-26.
- Atkins, P.W, (2019), *Physical Chemistry*, 11th edition, Oxford.
- Ainurraziqin, M. I., Sudarlin & Artsanti, P., (2018). Kajian Teoritis Pengaruh Gugus Trifenilamin dan Sianoasetat Pada Sianidin Sebagai Senyawa Dye Sel Surya Tersensitasi. *Indonesian Journal of Materials Chemistry*, 1(1), pp. 1-8.
- Foresmen, J.B and A. Frisch, (2015). Exploring chemistry with electronic structure methods. 3rd edition. Gaussian Inc. Wallington, CT USA,
- Hongbo, W.; Qian, L.; Dejiang, L.; Runzhou, Su.; Jinglin, L.; Yuanzuo, L.: (2018), Computational Prediction of Electronic and Photovoltaic Properties of Anthracene-Based Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* , 1-17.
- Imelda, Emdeniz, Rizka, (2017). Rekayasa Struktur Donor pada Zat Warna Organik Tipe D- π -A dengan Kerangka Tiofen pada Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Menggunakan Metode Ab-initio. *Jurnal Kimia Unand*: Vol 6. No 1.
- 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.
- Krishnan, K.G; Kumar, C.U; Lim. W.M; Mai, C.W; Thanikachalam, P.V; Ramalingan, C, (2020), Novel cyanoacetamide integrated phenothiazines: synthesis, characterization, computational studies and in vitro antioxidant and anticancer evaluation, *J.of mol.struc*, 1-10.
- Khosravi, M., et.al. (2019). Evaluation of DFT methods to calculate structure and partial atomic charges for zeolite N. *Computational Material Science*.

- Lian, X., Zhao, Z. & Cheng, D., (2017). Recent progress on triphenylaminematerials: synthesis, properties, and applications. *Molecular Crystal and Liquid Crystal*, Volume 648, pp. 223-235.
- Pangestuti, D.L., Gunawan., Haris, A. (2008). Pembuatan *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) dengan sensitizer Antosianin dari buah Buni (*Antidesma bunius L*). *Jurnal Kimia*.
- Pramanik, A.; Sarkar, S.; Pal, S.; Sarkar, P. (2015),: Pentacene-fullerene bulk hetero junction solar cell: A computational Study. *J.Physics Letters A*, 379, 1036-1042.
- Pranowo, H. D. (2016): *Kimia Komputasi*; Universitas Gadjah Mada; Yogyakarta,
- Seo, D.; Park, K. W.; Kim, J.; Hong, J.; Kwak, K. (2016), : DFT Computational Investigation of Tuning the Electron Donating Ability in Metal-Free Organic Dyes Featuring a Thienylethynyl Spacer for Dye Sensitized Solar Cells. *Computational and Theoretical Chemistry* 1081,30–37.
- Tan, Y.Y., Wei, H.T., Sergei, M. (2014). Computational design of small organic Dye with strong visible absorption by controlled quinoidization of the thiopene unit. *Chemical Physics Letters*.: 593, 14-19.
- Utami, N, (2019), Modifikasi Zat Warna Kerangka Sianidin untuk Meningkatkan Performa *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSCs) menggunakan metode DFT. *Skripsi*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Andalas. Padang. .
- Valencia, S.; Marin, J. M.; Restrepo, G. (2010): Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. *The open material science journal*, 2010, 4, 9-14.