

MODIFIKASI TEORITIK STRUKTUR JEMBATAN π ZAT WARNA TIPE D- π -A SEBAGAI SENSITIZER PADA SEL SURYA BERBASIS FENOL

THEORETICAL MODIFICATION OF THE π -BRIDGE STRUCTURE OF D- π -A TYPE DYES AS A SENSITIZER IN PHENOL BASED SOLAR CELLS

Resin Putra Teja Kusuma^{1,*}, Imelda¹, Suryati¹

¹Univeristas Andalas

Limau Manis, Kec. Pauh, Kota Padang, Sumatera Barat 25175

*e-mail korespondensi: resinteja45@gmail.com

Abstrak

Salah satu jenis teknologi berbasis sel surya ialah *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC). Pada penelitian terkait DSSC zat warna menjadi topik paling banyak diteliti karena dengan memodifikasi struktur dari zat warna maka akan dapat meningkatkan kinerja dan efisiensi dari DSSC. Zat warna organik merupakan *sensitizer* (pemeka cahaya) yang sangat cocok digunakan untuk perangkat DSSC karena ramah lingkungan, berlimpah dan minim biaya. Pada penelitian ini menggunakan fenol sebagai basis dan memvariasikan jembatan π dari molekul zat warna tipe D- π -A (Donor – Jembatan π – Akseptor). Jembatan π yang digunakan diantaranya butadiena, heksatriena, antrasena, fenantrena, bifuran dan bithiopen yang disimbolkan dengan F π 1, F π 2, F π 3, F π 4, F π 5 dan F π 6. Penelitian ini menggunakan Gaussian 16W sebagai program utama, *Density Functional Theory* (DFT) dan *Time Dependent-DFT* (TD-DFT) merupakan metode perhitungan dengan basis B3LYP/6-31G. Dalam menentukan efisiensi dari molekul zat warna sebagai *sensitizer* pada perangkat DSSC maka parameter perhitungan yang digunakan ialah serapan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}), nilai *bandgap*, energi eksitasi, ΔG_{inj} , ΔG_{reg} , momen dipol, *oscillator strength* (f), tegangan (V_{OC}), dan nilai *Light Harvesting Efficiency* (LHE). Berdasarkan hasil penelitian, zat warna F π 6 dengan variasi jembatan π bithiopen merupakan zat warna terbaik untuk dijadikan sebagai sensitizer dengan nilai *bandgap* 2,77 eV dan λ sebesar 456,96 nm menunjukkan zat warna mampu menyerap energi sinar tampak dari cahaya matahari. Sedangkan nilai momen dipol 9,78 D, energi eksitasi 2,71 eV, ΔG_{inj} -1,39 eV, ΔG_{reg} 0,52 eV, dan nilai V_{OC} 1,44 eV menunjukkan semakin mudahnya proses transfer elektron pada zat warna dan dari zat warna ke perangkat DSSC.

Kata kunci: DFT-TDDFT, DSSC, fenol, tipe D- π -A, zat warna.

Abstract

One type of solar cell-based technology is *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC). In research related to DSSC, dyes are the most widely studied topic because by modifying the structure of the dye, it can improve the performance and efficiency of the DSSC. Organic dyes are sensitizers that are very suitable for use in DSSC devices because they are environmentally friendly, abundant and low cost. This study uses phenol as a base and varies the π bridge of the D- π -A type dye molecule (Donor - π Bridge - Acceptor). The π bridges used include butadiene, hexatriene, anthracene, phenanthrene, bifuran and bithiopen which are symbolized by F π 1, F π 2, F π 3, F π 4, F π 5 and F π 6. This study uses Gaussian 16W as the main program, *Density Functional Theory* (DFT) and *Time Dependent-DFT* (TD-DFT) are calculation methods based on B3LYP/6-31G. In determining the efficiency of dye molecules as sensitizers in DSSC devices, the calculation parameters used are maximum wavelength absorption (λ_{maks}), *bandgap* value, excitation energy, ΔG_{inj} , ΔG_{reg} , dipole moment, *oscillator strength* (f), voltage (V_{OC}), and *Light Harvesting Efficiency* (LHE) value. Based on the results of the study, the F π 6 dye with a variation of the π bithiopen bridge is the best dye to be used as a sensitizer with a *bandgap* value of 2.77 eV and λ of 456.96 nm indicating that the dye is able to absorb visible light energy from sunlight. Meanwhile, the dipole moment value of 9.78 D, excitation energy of 2.71 eV, ΔG_{inj} 1.39 eV, ΔG_{reg} 0.52 eV, and V_{OC} value of 1.44 eV indicate the increasing ease of the electron transfer process in the dye and from the dye to the DSSC device.

Keywords: DFT-TDDFT, DSSC, dye, fenol, type D- π -A.

PENDAHULUAN

Energi matahari atau surya adalah sumber energi yang paling penting, berkelanjutan, tidak menimbulkan polusi, tidak ada habisnya, dan tidak memerlukan biaya. Saat ini energi surya belum digunakan sebagai sumber energi primer karena penyediaan sumber energi masih bergantung pada sumber bahan bakar fosil. Secara khusus, sinar surya merupakan sumber energi terbarukan yang paling praktis di bumi, namun penerapan fotovoltaiik secara efisien terhambat oleh tantangan teknologi dalam mengkonversi secara efisien dengan bahan yang relatif murah (Xu et al., 2023).

Dibidang energi surya, sel surya tersensitisasi zat warna (DSSC) dianggap sebagai pengganti sel surya berbasis silikon. Hal ini karena potensi keuntungannya termasuk desain sintetik yang mudah dari struktur molekul yang berbeda, biaya rendah, dan proses manufaktur yang sederhana. fleksibilitas, efisiensi konversi cahaya-ke-elektron tidak beracun dan reliabel (Hachi et al., 2021). DSSC ini menggunakan TiO₂ sebagai anoda, akan tetapi TiO₂ hanya mampu menyerap sinar Ultra Violet (UV). Oleh karena itu digunakanlah zat warna untuk membantu meningkatkan efesiensi serapan cahaya TiO₂.

Peranan zat warna pada DSSC ialah sebagai pemeka cahaya (*sensitizer*). Zat warna organik merupakan salah satu bahan yang melimpah di alam. Keunggulan zat warna organik ialah ramah lingkungan, namun zat warna organik memiliki kelemahan yaitu tidak stabil dan memiliki efisiensi penyerapan cahaya yang sangat rendah. Agar kemampuan efisiensi penyerapan cahaya dari zat warna organik meningkat maka telah dilakukan beberapa penelitian baik secara eksperimen maupun teoritik dengan cara memodifikasi struktur zat warna.

Modifikasi molekul zat warna organik dapat dibuat dengan beragam bentuk seperti D- π -A (Nalçakan et al., 2023), D-A- π -A (Lu et al., 2018), D-D- π -A (Kumar et al., 2021), D- π -A- π -A (Naik, 2017). Rangkaian struktur zat warna tersebut akan menghasilkan resonansi elektron π yang lebih panjang dan cepat. Adapun hasil penelitian yang telah dilakukan diketahui sensitizer organik menghasilkan nilai efisiensi penyerapan cahaya yang lebih baik dengan menggunakan tipe struktur D- π -A. Pada susunan struktur tersebut D merupakan gugus pendonor elektron, A merupakan gugus akseptor elektron dan π merupakan senyawa yang memiliki elektron π berkonjugasi atau disebut juga

jembatan π (Nalçakan et al., 2023). Efisiensi serapan cahaya zat warna dapat ditingkatkan dengan memodifikasi struktur donor, jembatan π ataupun akseptor.

Molekul donor yang dapat digunakan adalah yang mempunyai sifat sebagai pendonor elektron seperti anilin, fenol, difenilamin (Deswita, 2021), indolin (Babu et al., 2015), trifenilamin (Hosseinzadeh et al., 2016), kumarin (Jadhav et al., 2018). Sedangkan untuk molekul jembatan π dapat digunakan molekul yang memiliki elektron π berkonjugasi dalam bentuk struktur alifatik, aromatis maupun heterosiklik. Diantaranya, butadiena (Podlesný et al., 2020), heksatriene, antrasen (Yoosuf et al., 2019), fenantren (Kusumawati et al., 2019), bifuran (Fadda, 2023). bithiofen (Fernandes et al., 2017) dan lain-lain. Sedangkan molekul akseptor yang bisa digunakan adalah asam organik karena merupakan bersifat penarik elektron kuat seperti asam format, asam asetat, asam benzoate, siano asetat (Imelda, Aziz, et al., 2022).

Pada penelitian yang telah dilakukan Deswita,2021 terkait penggunaan fenol sebagai salah satu komponen pada molekul zat warna organik yang digunakan sebagai sensitizer pada perangkat DSSC menghasilkan nilai energi gibbs injeksi yang cukup baik. Tetapi penggunaan zat warna berbasis fenol belum menghasilkan efisiensi serapan cahaya yang tinggi dengan nilai *bandgap* 3,39 eV dan nilai panjang gelombang 366,06 nm pada hasil penelitian Deswita,2021 maka dari itu peneliti tertarik untuk melakukan penelitian terkait modifikasi jembatan π zat warna tipe D- π -A berbasis fenol. Dikarenakan penelitian sebelumnya menjelaskan bahwa modifikasi rantai donor, jembatan π , dan akseptor pada struktur meningkatkan kemampuan penyerapan cahaya zat warna sehingga menghasilkan efisiensi energi DSSC yang lebih tinggi (Islam et al., 2023);(Deswita, 2021).

Metode kimia komputasi menawarkan peluang untuk merancang pada tingkat molekuler dan struktur molekul, merekayasa donor, konjugat π , dan akseptor dari studi sensitizer yang dilakukan (Obotowo et al., 2016). Dalam hal ini metode DFT dan TD-DFT telah banyak digunakan untuk mempelajari struktur dan spektrum serapan zat warna sebagai sensitizer DSSC karena hasil perhitungannya yang akurat. Modifikasi jembatan π yang dilakukan pada zat warna tipe D- π -A berbasis fenol diharapkan dapat memiliki efisiensi konversi energi matahari menjadi energi listrik yang tinggi agar dapat dikatakan sebagai sensitizer yang efektif untuk aplikasi DSSC (El-Shishtawy et al., 2016).

METODE PENELITIAN

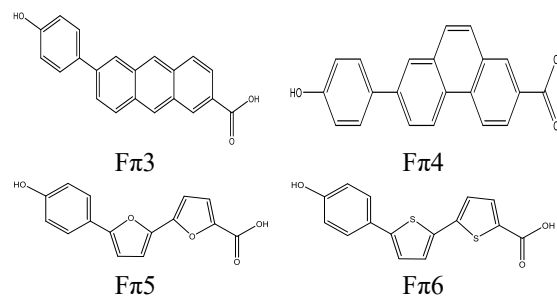
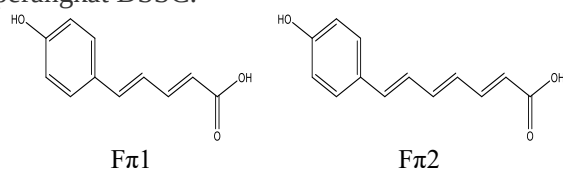
Molekul zat warna tipe D- π -A strukturnya digambar dengan program perangkat lunak Gauss View 6.0 kemudian dilakukan pengoptimalan struktur geometri. Semua masukan berkas zat warna berbasis fenol dioptimalkan menggunakan program Gaussian 16 W. Metode perhitungan yang digunakan ialah DFT dan TD-DFT dengan basis set B3LYP/6-31G, sehingga didapatkan nilai:

1. Parameter elektronik yaitu berupa kontur LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) dan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) untuk menilai distribusi elektron struktur zat warna yang digunakan; E_{HOMO} untuk menilai tingkat energi yang terisi elektron pada molekul zat warna memiliki nilai yang lebih kecil dari tingkat energi elektrolit; E_{LUMO} untuk menilai tingkat energi yang tidak terisi elektron pada molekul zat warna memiliki nilai yang lebih besar dari tingkat energi semikonduktor TiO_2 ; bandgap (ΔE) untuk menilai kemudahan transfer elektron dari tingkat energi HOMO ke tingkat energi LUMO dan ESP (Electrostatic Surface Potential) untuk menentukan daerah yang bersifat elektronegatif dan elektropositif pada molekul zat warna.

2. Parameter optik berupa spektrum absorpsi untuk menentukan molekul zat warna dapat menyerap cahaya matahari dari sinar UV, Visible atau IR; panjang gelombang eksitasi ($\lambda_{\text{eksitasi}}$) untuk menentukan saat eksitasi per tingkat energi terjadi; LHE (Light Harvesting Efficiency) untuk menentukan besar efisien serapan cahaya perangkat DSSC ketika menggunakan *sensitizer* tertentu; oscillator strength (f) dapat menentukan molekul zat warna tersebut memiliki kemampuan seberapa besar dalam mengonversi cahaya matahari menjadi energi listrik.

3. Parameter listrik berupa tegangan (VOC) yang dapat menentukan kemampuan efisiensi konversi daya dari perangkat DSSC yang menggunakan molekul zat warna yang digunakan.

Berdasarkan parameter diatas yang akan digunakan kemudian dilakukan analisis terhadap efisiensi zat warna sebagai sensitizer pada perangkat DSSC.

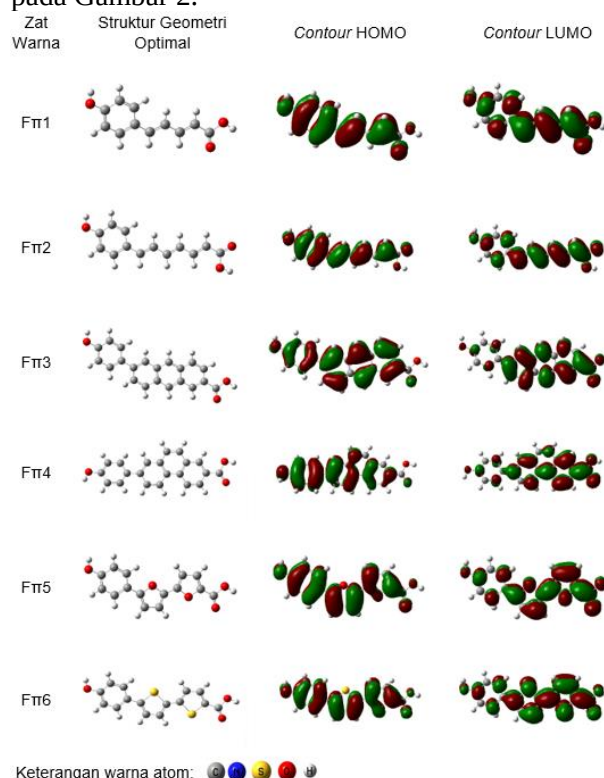


Gambar 1. Struktur zat warna F π 1 – F π 6

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Sifat Geometris

Dalam studi ini, dilakukan variasi terhadap struktur keadaan dasar yang dioptimalkan dari enam molekul zat warna sebagai respons terhadap jembatan π dan menentukan sifat elektronik molekul zat warna, termasuk nilai celah tingkat energi, energi LUMO, energi HOMO, dan kontur HOMO-LUMO. Pengoptimalan struktur geometri terhadap keenam molekul zat warna variasi jembatan π dilakukan menggunakan set basis B3LYP/6-31G. Hasil optimasi berupa geometri yang telah optimal, kontur HOMO dan LUMO ditunjukkan pada Gambar 2.

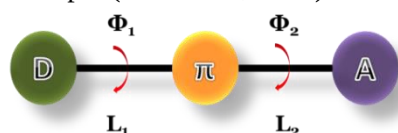


Gambar 2. Struktur geometri optimal zat warna F π 1 – F π 6

Berdasarkan Gambar 2 ditunjukkan bahwa kontur HOMO pada masing-masing molekul zat warna F π 1 - F π 6 terdistribusi pada ikatan π , gugus donor dan jembatan π diantaranya ikatan C-C,

C=C, C-N, C-O dan C-S. Hal ini mengindikasikan bahwa tingkat energi HOMO sebagai pendonor elektron (Wazzan & Irfan, 2020). Jembatan π bertindak sebagai gugus yang mentransfer elektron ke bagian gugus akseptor. Kontur LUMO terdistribusi pada atom-atom pada gugus akseptor, jembatan π dan sedikit pada gugus donor diantaranya ikatan π -terkonjugasi, C=O, C-O dan O-H. Hal ini menjelaskan bahwa atom pada gugus akseptor khususnya atom oksigen bertindak sebagai penerima elektron yang ditransfer dari gugus donor melalui jembatan π . Struktur yang memiliki kontur HOMO yang terdistribusi pada bagian gugus donor dan kontur LUMO yang terdistribusi pada bagian gugus akseptor maka akan membuat celah energi HOMO dan LUMO semakin kecil dan memudahkan proses transfer elektron molekul zat warna sehingga efisiensi molekul zat warna sebagai *sensitizer* pada DSSC semakin meningkat.

Struktur optimal dari zat warna yang dihitung menggunakan teknik perhitungan DFT/TD-DFT/B3LYP/6-31G diGambarkan pada Gambar 3. Nilai sudut dihedral dan panjang ikatan dikelompokkan dalam Tabel 1. Φ_1 dan Φ_2 mewakili sudut dihedral serta L_1 dan L_2 mewakili panjang ikatan antara donor dan jembatan- π serta jembatan- π dengan akseptor. parameter geometri yang ditentukan dari optimasi molekul pada keadaan dasar (groundstate) ialah sudut dihedral dan panjang ikatan. Sudut dihedral dan panjang ikatan sangat mempengaruhi ikatan antara gugus donor dengan jembatan π serta jembatan π dengan gugus akseptor. Kedua parameter ini mempengaruhi sifat optoelektronik (efisiensi konversi daya) pada DSSC. Untuk sudut dihedral mempengaruhi keplanaran suatu molekul pada saat terjadinya transfer elektron dalam suatu molekul. Apabila suatu molekul zat warna memiliki Φ mendekati sudut 0° dan sudut 180° maka molekul zat warna tersebut memiliki konformasi sebidang atau disebut sebagai koplanar. Sedangkan panjang ikatan mempengaruhi cepat atau lambatnya transfer elektron. Jika L yang diperoleh kecil dari $1,54 \text{ \AA}$ (ikatan C-C tunggal) maka transfer elektron akan semakin cepat (Vuai et al., 2021).



Gambar 3. Gambaran sudut dihedral (Φ_1 dan Φ_2) dan panjang ikatan (L_1 dan L_2) pada zat warna D- π -A

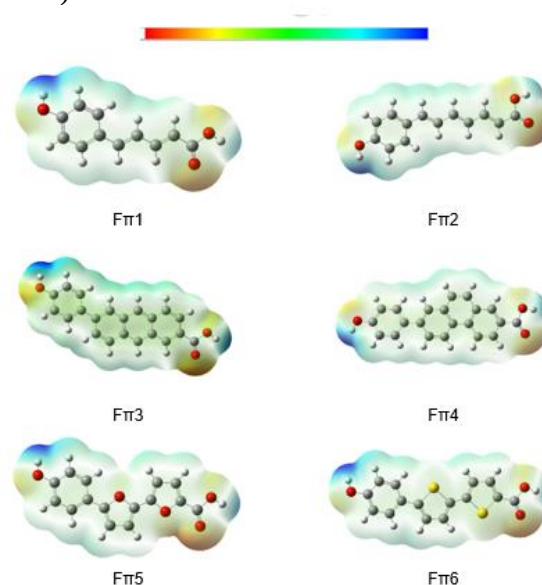
Data pada Tabel 1 menunjukkan besar nilai Φ dan L dari molekul zat warna F π 1- F π 6. Nilai sudut dihedral pada molekul zat warna F π 1- F π 6 berkisar antara $121,57$ - $133,09^\circ$, nilai ini menyimpulkan bahwa struktur dari molekul zat warna F π 1- F π 6 kurang planar. Nilai L dari molekul zat warna F π 1- F π 6 kurang dari L C-C tunggal ($1,54 \text{ \AA}$). Hal ini menjadi alasan proses transfer elektron menjadi lebih cepat dari tingkat energi HOMO ke tingkat energi LUMO molekul zat warna.

Tabel 1. Nilai sudut dihedral dan panjang ikatan zat warna F π 1- F π 6

Zat Warna	$\theta_1 (^\circ)$	$\theta_2 (^\circ)$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
F π 1	125,25	121,57	1,44	1,44
F π 2	125,95	124,90	1,44	1,44
F π 3	121,97	121,98	1,47	1,45
F π 4	121,91	123,38	1,47	1,45
F π 5	134,95	133,09	1,42	1,43
F π 6	129,60	129,37	1,43	1,43

2. ESP (Electronic Surface Potensial)

Electrostatic Surface Potential merupakan salah satu parameter yang mempengaruhi untuk memperhitungkan daerah yang reaktif terhadap elektrofil dan reaktif terhadap nukleofil. Warna dari daerah pada Gambar ESP semua zat warna menunjukkan perbedaan keelektronegatifan. Biru > cyan > hijau > kuning > merah menunjukkan sifat elektropositif. Daerah yang reaktif terhadap elektrofil merupakan daerah berwarna biru sedangkan daerah yang reaktif terhadap nukleofil merupakan daerah berwarna merah (Britel et al., 2022).



Gambar 4. ESP zat warna F π 1- F π 6

Pada Gambar 4. dapat dilihat peta ESP dari molekul zat warna F π 1- F π 6. Pada masing-masing molekul bagian gugus donor cenderung berwarna biru. Warna biru tersebut menunjukkan bahwa bagian tersebut bersifat elektropositif atau memiliki kemampuan mendorong elektron. Warna merah pada bagian gugus donor menunjukkan atom pada gugus donor tersebut yang bertindak sebagai pendonor elektron. Sedangkan pada bagian jembatan phi cenderung berwarna cyan menunjukkan sifat netral dan bertindak sebagai jembatan/transfer elektron. Untuk bagian gugus akseptor cenderung berwarna merah, hal ini menunjukkan gugus tersebut bersifat elektronegatif dan bertindak sebagai penerima elektron dari gugus donor.

Ketika struktur molekul zat warna memiliki daerah gugus donor yang berwarna biru dan daerah gugus akseptor yang berwarna merah maka akan membuat molekul zat warna mudah dalam proses transfer elektron dari tingkat energi HOMO ke tingkat energi LUMO molekul zat warna sehingga efisiensi perangkat DSSC akan meningkat.

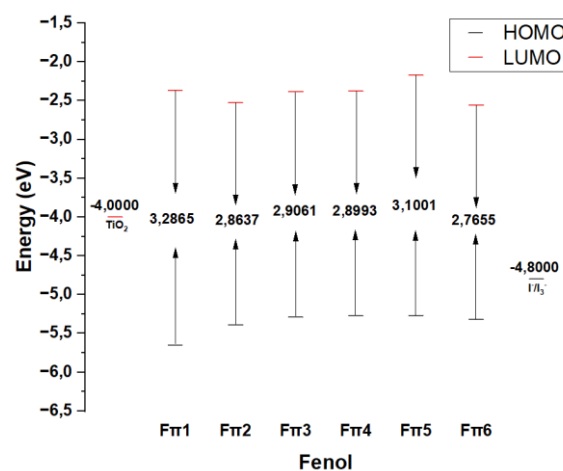
3. Energi Frontier

Sumber energi listrik dari DSSC diperoleh dengan dimulainya proses eksitasi elektron dari tingkat energi HOMO ke tingkat energi LUMO. Jarak dari kedua tingkat energi tersebut disebut sebagai celah energi (*bandgap*) (Gunawardhana et al., 2024). Nilai bandgap akan mempengaruhi efisiensi dari DSSC itu sendiri. Semakin kecil nilai bandgap maka energi yang dibutuhkan untuk mulainya proses pembentukan energi listrik pada DSSC semakin kecil sehingga energi yang didapatkan akan semakin banyak. Hal ini dikarenakan proses ekesitasi berlangsung cepat (mengurangi waktu proses). Tetapi nilai bandgap juga memiliki batasan tertentu yaitu tidak kecil dari 1,10 eV. Nilai bandgap yang kecil akan membuat nilai panjang gelombang zat warna menjadi lebih panjang (redshift) dan daya serap cahaya semakin banyak (Daniswara et al., 2020; Imelda, 2020).

Tabel 2. Energi HOMO-LUMO dan bandgap dari zat warna F π 1- F π 6

Zat warna	Jembatan π	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
F π 1	Butadiena	-5,65	-2,37	3,29
F π 2	Heksatriena	-5,39	-2,53	2,86
F π 3	Antrasena	-5,29	-2,38	2,91
F π 4	Fenantrena	-5,27	-2,37	2,90
F π 5	Bifuran	-5,27	-2,17	3,10
F π 6	Bithiopen	-5,32	-2,55	2,77

Tabel 2. menunjukkan besar E_{HOMO} , E_{LUMO} serta bandgap dari masing-masing molekul zat warna F π 1- F π 6. Nilai energi gap yang paling rendah pada molekul zat warna F π 6. Hal ini disebabkan pada zat warna F π 6 adanya tarikan dari atom S pada jembatan π dan panjangnya resonansi elektron pada zat warna F π 6 sehingga proses transfer elektron semakin cepat. Nilai energi gap molekul zat warna F π 6 yaitu 2,77 eV. Nilai yang diperoleh ini lebih kecil dibandingkan penelitian sebelumnya (Deswita,2021) yang menggunakan fenol sebagai gugus donornya sebesar 3,39 eV.

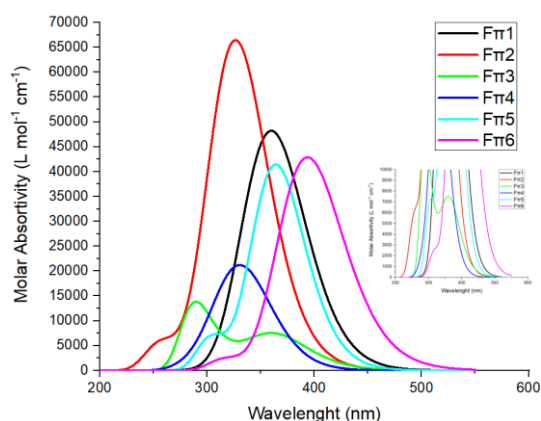


Gambar 5. Skema diagram energi HOMO-LUMO, TiO₂, elektrolit (I⁻/I₃⁻) dan bandgap zat warna F π 1- F π 6

Semua nilai energi LUMO dari masing-masing molekul zat warna F π 1- F π 6 memiliki nilai energi diatas energi tingkat energi konduksi dari TiO₂(-4,00) eV, hal ini menunjukkan bahwa proses penginjeksian elektron dari tingkat energi LUMO molekul zat warna F π 1- F π 6 ke tingkat energi konduksi TiO₂ lebih mudah. Nilai E_{HOMO} dari masing-masing molekul zat warna F π 1- F π 6 memiliki nilai energi yang lebih rendah dari pada energi redoks I₃⁻/I⁻ (-4,80 eV), hal ini menunjukkan proses regenerasi elektron dari redoks ke tingkat energi HOMO (hole) molekul zat warna lebih mudah. Sedangkan untuk nilai bandgap dari masing-masing molekul zat warna F π 1- F π 6 yang memiliki nilai paling rendah ialah molekul zat warna F π 6. Hal ini menunjukkan molekul F π 6 paling mudah mengalami eksitasi elektron dari tingkat energi HOMO ke tingkat energi LUMO dibandingkan molekul zat warna lainnya.

4. Spektrum Absorbsi dan Transisi Elektronik

Spektrum ultra violet – visible (UV-Vis) merupakan sifat optik yang mempengaruhi seberapa banyak cahaya yang dapat diserap suatu molekul zat warna pada DSSC. Nilai ini ditentukan menggunakan metode TD-DFT/B3LYP/6-31G. Selain panjang gelombang (λ), kekuatan osilator (f), energi eksitasi (energi yang dibutuhkan untuk terjadinya proses eksitasi), dan persen distribusi juga merupakan sifat optik untuk menentukan zat warna terbaik sebagai sensitizer pada DSSC. Untuk dapat menyerap radiasi cahaya matahari dengan maksimum, sensitizer pada DSSC harus mampu melakukan penyerapan seoptimal mungkin agar sesuai dengan spektrum cahaya matahari. Sehingga DSSC memperoleh kemampuan efisiensi serapan yang tinggi (Vuai et al., 2021). Spektrum UV-Vis dapat dilihat pada Gambar 6 dan data untuk transisi elektronik pada Tabel 3.



Gambar 6. Spektrum UV-Vis zat warna F π 1- F π 6

Berdasarkan Gambar 6 ditunjukkan bahwa masing-masing molekul zat warna memiliki range penyerapan yang masih kecil yaitu berkisar antara 287,38-468,60 nm. Nilai tersebut masih berkisar dalam penyerapan sinar UV-Vis belum mencapai IR. Untuk molekul yang memiliki absortivitas molar paling besar ialah F π 2.

Tabel 3. Data Transisi elektronik zat warna F π 1- F π 6

Zat warna	$\lambda_{\text{eksitasi}}$ (nm)	E_{eksitasi} (eV)	Konfigurasi OM (orbital Molekul)	Oscillator Strenght (f)
F π 1	359,94	3,44	H $\rightarrow$ L 50 $\rightarrow$ 51	= 99,84 % 1,19
			H $\leftarrow$ L	
	328,31	3,78	H-1 $\rightarrow$ L H-1 $\rightarrow$ L+2	= 16,70 % = 97,62 % = 17,93 % 0,00
			H-3 $\rightarrow$ L	
	287,38	4,31	H-2 $\rightarrow$ L H $\rightarrow$ L+1	= 62,21 % = 38,56 % = 66,49 % 0,00
			H $\rightarrow$ L	
F π 2	402,11	3,08	H $\rightarrow$ L 57 $\rightarrow$ 58 H-1 $\rightarrow$ L	= 99,59 % = 16,84 % 1,64

F π 3	336,04	3,69	H $\leftarrow$ L H-1 $\rightarrow$ L	= 18,35 % = 96,84 % 0,00
			H $\rightarrow$ L+1	
	311,28	3,98	H-1 $\rightarrow$ L H $\rightarrow$ L	= 21,36 % = 73,05 % = 16,89 % 0,15
			H $\rightarrow$ L+1	
	468,60	2,65	H $\rightarrow$ L 82 $\rightarrow$ 83	= 64,18 % = 99,45 % 0,17
F π 4	384,15	3,23	H-2 $\rightarrow$ L H-1 $\rightarrow$ L	= 16,18 % = 85,90 % 0,07
			H $\rightarrow$ L+1	
	334,57	3,71	H $\rightarrow$ L+2 H-2 $\rightarrow$ L	= 43,31 % = 18,99 % = 44,13 % 0,33
			H-1 $\rightarrow$ L	
	372,63	3,33	H $\rightarrow$ L+1 H $\rightarrow$ L	= 75,35 % = 40,00 % 0,03
			82 $\rightarrow$ 83	
F π 5	356,31	3,48	H+2 $\rightarrow$ L+1 H-1 $\rightarrow$ L	= 15,52 % = 81,59 % = 35,07 % 0,48
			H-1 $\rightarrow$ L	
	312,25	3,97	H-1 $\rightarrow$ L H $\rightarrow$ L+1	= 38,05 % = 20,76 % = 88,02 % = 17,26 % 0,05
			H-1 $\rightarrow$ L	
	410,95	3,02	H-1 $\rightarrow$ L H $\rightarrow$ L+1	= 37,87 % = 18,24 % = 15,62 % = 87,52 % = 99,94 % 1,02
			H $\rightarrow$ L	
F π 6	318,32	3,89	70 $\rightarrow$ 71 H-1 $\rightarrow$ L	= 53,05 % = 83,08 % 0,00
			H $\rightarrow$ L+1	
	295,63	4,19	H-3 $\rightarrow$ L H-3 $\rightarrow$ L+1	= 94,05 % = 30,66 % 1,06
	456,96	2,71	H $\rightarrow$ L 78 $\rightarrow$ 79	= 100,21 % = 14,50 % 0,06
F π 6	339,43	3,65	H-2 $\rightarrow$ L H-1 $\rightarrow$ L	= 14,52 % = 69,04 % 0,00
			H $\rightarrow$ L+1	
	310,37	3,99	H-4 $\rightarrow$ L H-4 $\rightarrow$ L+1	= 69,41 % = 95,41 % = 26,76 %

Tabel 3 ditunjukkan bahwa molekul zat warna F π 3 memiliki panjang gelombang eksitasi yang paling besar dengan nilai 468,60 nm. Nilai tersebut menunjukkan seberapa jauh jangkauan serapan molekul zat warna terhadap sinar yang dipancarkan disekelilingnya. Untuk nilai kekuatan osilator yang memiliki nilai yang paling besar ialah F π 2. Nilai ini berhubungan dengan kemampuan molekul zat warna dalam mengkonversi cahaya. Semakin besar nilai kekuatan osilator molekul zat warna maka akan semakin baik dalam penyerapan cahaya.

5. Sifat Fotovoltaik

Parameter yang menentukan kinerja DSSC dari sifat fotovoltaik diantaranya Momen dipol, energi bebas gibbs regenerasi (ΔG_{reg}) dan energi bebas gibbs injeksi (ΔG_{inject}). Momen dipol ialah ukuran yang menentukan pengkutuban suatu molekul akibat adanya transfer elektron pada molekul tersebut. Kutub positif akan dimiliki oleh gugus yang mendonorkan elektron (gugus

donor) kepada gugus yang menerima elektron. Pada molekul yang dianalisis yang bertindak sebagai gugus donor ialah difenilamin. Kutub negatif akan dimiliki oleh gugus yang menerima elektron (gugus akseptor) dari gugus donor. Pada molekul yang dianalisis yang bertindak sebagai gugus akseptor ialah asam format. Semakin tinggi nilai momen dipol maka pembentukan kutub pada kedua gugus yaitu pada gugus donor dan gugus akseptor akan menjadi lebih mudah. Nilai momen dipol yang besar akan membuat transfer elektron akan semakin baik dan juga akan meningkatkan nilai V_{oc} (Imelda, Emriadi, et al., 2022; Ouared & Rekis, 2021).

Tabel 4. Nilai momen dipol, ΔG_{inject} dan ΔG_{reg} dari zat warna F π 1- F π 6

Zat warna	Momen Dipol (d)	ΔG_{inject} (eV)	ΔG_{reg} (eV)
F π 1	8,80	-1,79	0,85
F π 2	10,64	-1,69	0,59
F π 3	9,10	-1,36	0,49
F π 4	7,81	-2,05	0,47
F π 5	10,38	-1,75	0,47
F π 6	9,78	-1,39	0,52

Pada Tabel 4 ditunjukkan nilai momen dipol dari molekul zat warna F π 1- F π 6 yang paling besar ialah molekul zat warna F π 2. Semakin besar nilai momen dipol ini maka molekul tersebut semakin mudah dalam pengkutuban (terbentuknya kutub positif dan kutub negatif). Hal ini dikarenakan jembatan π pada molekul F π 2 lebih linear dibandingkan molekul lain sehingga mudah untuk terjadi transfer elektron. Nilai ΔG_{inject} yang paling kecil dari molekul F π 1- F π 6 ialah molekul F π 4. Hal ini menunjukkan semakin mudahnya proses injeksi elektron dari tingkat energi LUMO ke tingkat energi konduksi fotoanoda TiO₂. Sedangkan nilai ΔG_{reg} yang paling kecil dari molekul F π 1- F π 6 ialah molekul F π 5. Nilai tersebut menunjukkan bahwa molekul tersebut mudah dalam proses regenerasi elektron dari redoks ke tingkat energi HOMO molekul zat warna.

Arus listrik yang dihasilkan oleh suatu molekul zat warna dipengaruhi oleh berbagai macam parameter diantaranya tegangan arus terbuka (V_{oc}), rapat arus hubungan singkat (J_{sc}) dan efisiensi konversi cahaya (LHE) (Imelda, Aziz, et al., 2022). Nilai V_{oc} , J_{sc} dan intensitas cahaya dapat mempengaruhi nilai efisiensi konversi daya pada DSSC. Nilai J_{sc} dan V_{oc} memiliki hubungan sebanding terhadap nilai η . Sedangkan semakin kecil nilai intensitas cahaya

maka semakin panjang nilai panjang gelombang suatu molekul dan semakin juga nilai *bandgap* dari molekul tersebut. Selain itu, untuk nilai J_{sc} dipengaruhi oleh efisiensi serapan cahaya (LHE) dan kekuatan osilator (f). Hal ini dikarenakan nilai kekuatan osilator memiliki hubungan sebanding dengan nilai LHE. Ketika hal ini terjadi menyebabkan nilai J_{sc} juga akan semakin meningkat (Kandregula et al., 2021).

Tabel 5. Nilai LHE dan V_{oc} zat warna F π 1- F π 6

Zat warna	LHE	V_{oc} (eV)
F π 1	0,80; 0,80; 0,64	1,64
F π 2	0,80; 0,79; 0,70	1,47
F π 3	0,80; 0,23; 0,51	1,62
F π 4	0,48; 0,46; 0,46	1,62
F π 5	0,80; 0,58; 0,78	1,83
F π 6	0,80 ; 0,21; 0,79	1,44

Berdasarkan tabel 4.11 terdapat nilai LHE dan V_{oc} dari masing-masing molekul F π 1- F π 6. Nilai LHE berkaitan dengan efisiensi dari DSSC. Ketika nilai LHE semakin besar maka akan semakin besar juga efisiensi dari DSSC tersebut. Pada tabel diatas molekul yang memiliki nilai LHE yang paling besar ialah F π 6 dengan nilai 0,80.

Sedangkan untuk nilai V_{oc} berkaitan dengan rekombinasi muatan. Ketika nilai V_{oc} semakin tinggi maka rekombinasi muatan akan semakin lambat. Jika rekombinasi muatan semakin cepat terjadi artinya proses regenerasi elektron semakin cepat terjadi. Hal ini dapat menjadi penyebab efisiensi dari DSSC akan semakin menurun. Pada tabel diatas molekul yang memiliki nilai V_{oc} yang paling tinggi ialah F π 5 dengan nilai 1,83 eV.

KESIMPULAN

Berdasarkan studi yang telah dilakukan dengan melakukan modifikasi terhadap molekul zat warna tipe D- π -A berbasis fenol maka diperoleh molekul zat warna F π 6 dengan variasi jembatan π bithiopen merupakan molekul zat warna terbaik untuk dijadikan sebagai sensitizer pada perangkat DSSC dengan nilai celah pita 2,77 eV, λ sebesar 456,96 nm, nilai momen dipol 9,78 D, energi eksitasi 2,71 eV, ΔG_{inj} -1,39 eV, ΔG_{reg} 0,52 eV, dan nilai V_{oc} 1,44 eV. Rekomendasi penelitian selanjutnya terkait topik ini diharapkan dapat mengkaji pelarut yang tepat untuk molekul zat warna yang diinteraksikan dengan TiO₂.

DAFTAR RUJUKAN

- Babu, D. D., Gachumale, S. R., Anandan, S., & Adhikari, A. V. (2015). New D- π -A type indole based chromogens for DSSC: Design, synthesis and performance studies. *Dyes and Pigments*, 112, 183–191.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.07.006>
- Britel, O., Fitri, A., Touimi Benjelloun, A., Slimi, A., Benzakour, M., & Mcharfi, M. (2022). Theoretical design of new carbazole based organic dyes for DSSCs applications. A DFT/TD-DFT insight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 429(November 2021), 113902.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113902>
- Daniswara, A., Raydiska, G., & Timotius, Y. (2020). Strategi Implementasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) di Indonesia. *Jurnal Offshore: Oil, Production Facilities and Renewable Energy*, 4(2), 9–15.
<https://doi.org/10.30588/jo.v4i2.835>
- Deswita, E. et. a. (2021). Modifikasi Struktur Zat Warna Kuinolin Untuk Meningkatkan Kinerja Sel Surya Menggunakan Metode DFT. *Jurnal Kimia Saintek Dan Pendidikan*, V(2), 10.
- El-Shishtawy, R. M., Elroby, S. A., Asiri, A. M., & Müllen, K. (2016). Optical absorption spectra and electronic properties of symmetric and asymmetric squaraine dyes for use in DSSC solar cells: DFT and TD-DFT studies. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(4), 1–12.
<https://doi.org/10.3390/ijms17040487>
- Fadda, A. A. (2023). *derivatives for dye-sensitized solar cell applications †. i*, 9720–9731.
<https://doi.org/10.1039/d3ra00609c>
- Fernandes, S. S. M., Mesquita, I., Andrade, L., Mendes, A., Justino, L. L. G., Burrows, H. D., & Raposo, M. M. M. (2017). Synthesis and characterization of push-pull bithiophene and thieno [3 , 2- b] thiophene derivatives bearing an ethyne linker as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics*, 49, 194–205.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.06.048>
- Gunawardhana, P., Balasooriya, Y., Kandanapitiye, M. S., Chau, Y. F. C., Kooh, M. R. R., & Thotagamuge, R. (2024). Optoelectronic Characterization of Natural Dyes in the Quest for Enhanced Performance in Dye-Sensitized Solar Cells: A Density Functional Theory Study. *Applied Sciences (Switzerland)*, 14(1).
<https://doi.org/10.3390/app14010188>
- Hachi, M., Slimi, A., Fitri, A., Benjelloun, A. T., El khattabi, S., Benzakour, M., Mcharfi, M., Khenfouch, M., Zorkani, I., & Bouachrine, M. (2021). Theoretical design and characterization of D-A1-A based organic dyes for efficient DSSC by altering promising acceptor (A1) moiety. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 407, 113048.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113048>
- Hosseinzadeh, B., Beni, A. S., Azari, M., Zarandi, M., & Karami, M. (2016). Novel D- π -A type triphenylamine based chromogens for DSSC: Design, synthesis and performance studies. *New Journal of Chemistry*, 40(10), 8371–8381.
<https://doi.org/10.1039/c6nj01314g>
- Imelda, Emriadi, Aziz, H., & Santoni, A. (2022). Computational Design of Novel Coumarin Sensitizers To Improve the Efficiency of Solar Cells. *Moroccan Journal of Chemistry*, 10(1), 180–190.
- Imelda, I. (2020). Optimalisasi Struktur Π -Konjugasi Pada Zat Warna Organik Tipe D- Π -a. *Journal of Research and Education Chemistry*, 2(2), 61.
[https://doi.org/10.25299/jrec.2020.vol2\(2\).5724](https://doi.org/10.25299/jrec.2020.vol2(2).5724)
- Imelda, I., Aziz, H., Aziz, H., & Putri, H. (2022). Modifikasi Struktur Zat Warna Berbasis Trifenilamin untuk Meningkatkan Kinerja Dye-Sensitized Solar CELLS (DSSCs): Metode Komputasi. *Journal of Research and Education Chemistry*, 4(1), 34.
[https://doi.org/10.25299/jrec.2022.vol4\(1\).9357](https://doi.org/10.25299/jrec.2022.vol4(1).9357)
- Islam, F., Waqas, A., Khan, S., Ali, A., Sattar, A., Tariq, M. A., Arshad, M., & Mehboob, M. Y. (2023). Anthracene-bridged sensitizers for environmentally compatible dye-sensitized solar cells: In silico modelling and prediction. *Journal*

- of Molecular Graphics and Modelling*, 122(March).
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108496>
- Jadhav, M. M., Vaghasiya, J. V., Patil, D. S., Soni, S. S., & Sekar, N. (2018). Structure-efficiency relationship of newly synthesized 4-substituted donor- π -acceptor coumarins for dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*, 42(7), 5267–5275.
<https://doi.org/10.1039/c7nj04954d>
- Kandregula, G. R., Mandal, S., & Ramanujam, K. (2021). Molecular engineering of near-infrared active boron dipyrromethene moiety with various donors and acceptors for tuning the absorption behavior and electron injection of the resultant dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 410(October 2020), 113161.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113161>
- Kumar, C., Raheem, A. A., Mohan, R., Shanmugam, R., & Praveen, C. (2021). Unravelling the miniscule size effect of auxiliary donor in D-D- π -A type dipolar photosensitizers on quasi-solid state DSSC performance. *Dyes and Pigments*, 185, 108959.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108959>
- Kusumawati, Y., Ivansyah, A. L., Martoprawiro, M. A., & Oktavia, L. W. (2019). *Computational Study of Structure and Photophysical Properties Relationship of Carbazoles with Four Anchoring Groups for DSSC: Consideration for Light Harvesting and Electron Injection*. 46(6), 1219–1228.
- Lu, F., Yang, G., Xu, Q., Zhang, J., Zhang, B., & Feng, Y. (2018). Tailoring the benzotriazole (BTZ) auxiliary acceptor in a D-A'- π -A type sensitizer for high performance dye-sensitized solar cells (DSSCs). In *Dyes and Pigments* (Vol. 158). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.044>
- Naik, P. (2017). New carbazole based metal-free organic dyes with D-p-A-p-A architecture for DSSCs: Synthesis, theoretical and cell performance studies. In A. V. ; Elmorsy, Mohamed R; Su, Rui; Babu, Dickson D; El-Shafei, Ahmed; Adhikari (Ed.), *Solar Energy* (p. 11). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/dx.doi.org/10.1016/j.solene.2017.05.088>
- Nalçakan, H., Kurtay, G., Sarıkavak, K., Şen, N., & Sevin, F. (2023). Computational insights into bis-N,N-dimethylaniline based D- π -A photosensitizers bearing divergent-type of π -linkers for DSSCs. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 122(February).
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108485>
- Obotowo, I. N., Obot, I. B., & Ekpe, U. J. (2016). Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 80–87.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.080>
- Ouared, I., & Rekis, M. (2021). Efficient triphenylamine-based organic sensitizers for dye sensitized solar cells: Density functional theory study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1202(March).
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113309>
- Podlesný, J., Jelínková, V., Pytela, O., Klikar, M., & Bureš, F. (2020). Acceptor-induced photoisomerization in small thienothiophene push-pull chromophores. *Dyes and Pigments*, 179(January), 2–10.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108398>
- Vuai, S. A. H., Khalfan, M. S., & Babu, N. S. (2021). DFT and TD-DFT studies for optoelectronic properties of coumarin based donor- π -acceptor (D- π -A) dyes: applications in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Heliyon*, 7(11), e08339.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08339>
- Wazzan, N., & Irfan, A. (2020). Promising architectures modifying the D- π -A architecture of 2,3-dipentylidithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline-based dye as efficient sensitizers in dye-sensitized solar cells: A DFT study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 120(February), 105260.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105260>
- Xu, J., Zhao, J., & Liu, W. (2023). A comparative study of renewable and fossil fuels energy impacts on green

development in Asian countries with divergent income inequality. *Resources Policy*, 85(PA), 104035.
<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2023.104035>

Yoosuf, M., Pradhan, S. C., Soman, S., & Gopidas, K. R. (2019). Triple bond rigidified anthracene-triphenylamine sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 188(June), 55–65.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.051>