

BAB I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kepedulian dunia terhadap krisis bahan bakar fosil dan masalah lingkungan yang terkait telah memotivasi kegiatan yang intens terhadap pengembangan dan penerapan teknologi berkelanjutan untuk konversi dan penyimpanan energi¹. Terhitung sejak tahun 2002, ketersediaan cadangan sumber energi fosil di seluruh dunia kian menipis². Menipisnya bahan bakar fosil dan pemanasan global bersamaan dengan meningkatnya permintaan energi global telah mendorong pencarian energi yang bersih, terbarukan, dan murah. Sumber energi yang melimpah secara alami yaitu matahari yang memancarkan sejumlah besar energi yang dapat berkontribusi pada kebutuhan listrik dan kimia saat ini, dengan tingkat daya 1000 W/m²³.

Energi matahari merupakan sumber energi yang terbesar, kontiniu, tidak menghasilkan polusi, tidak habis dipakai, dan gratis. Saat ini, energi matahari belum digunakan sebagai sumber energi primer karena penyediaan sumber energi masih bergantung pada berbagai sumber bahan bakar fosil. Secara khusus, sinar matahari merupakan sumber energi terbarukan yang paling nyaman di bumi, tetapi penyebaran fotovoltaik yang efektif masih terhalang oleh tantangan teknologi untuk mencapai konversi yang efisien dengan bahan relatif murah¹.

Pencarian energi terbarukan yang lebih bersih dan hemat biaya telah mengarahkan banyak penelitian pada *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC)⁴ baik secara eksperimen maupun teoritik. Bahan fotovoltaik organik seperti DSSC sangat menarik, karena proses pembuatannya yang sederhana, ramah lingkungan dan biaya bahan yang rendah dibandingkan dengan sel surya berbasis silikon konvensional dan polimer⁵.

Zat warna berperan sebagai sensitizer cahaya pada DSSC. Zat warna organik yang tersedia melimpah di alam dan lebih ramah lingkungan tapi masih memiliki efisiensi serapan cahaya yang rendah. Beberapa penelitian eksperimen dan teoritik telah dilakukan untuk meningkatkan efisiensi DSSC dengan memodifikasi struktur zat warna. Zat warna organik dapat dimodifikasi dengan berbagai tipe seperti D-A- π -A⁶, D-D- π -A^{7,8} dan D- π -A⁹. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, sebagian besar sensitizer organik dibuat dengan susunan D- π -A karena menghasilkan efisiensi serapan cahaya yang lebih baik. Dimana D merupakan gugus donor elektron, π merupakan jembatan terkonjugasi, dan A merupakan gugus akseptor elektron¹⁰.

Kuinolin juga dikenal sebagai benzopiridin dan 1-aza-naftalen adalah sebuah bahan baku penting untuk pewarna, metalurgi (paduan logam), cat, herbisida, farmasi dan industri karet¹¹. Kuinolin tersedia secara alami pada tar batubara, tumbuhan kina, daun sampang dan lain-lain. Kuinolin memiliki struktur cincin benzen yang menyatu dengan cincin piridin. Kuinolin memiliki struktur cincin heterosiklik yang mengandung sepuluh elektron π berkonjugasi dan satu atom nitrogen yang memiliki pasangan elektron bebas sehingga mampu mendonorkan elektron. Kuinolin juga memiliki sifat menarik elektron yang cukup kuat karena afinitas elektronnya yang tinggi yang dihasilkan dari atom nitrogen tak jenuh. Namun kuinolin murni belum menghasilkan serapan cahaya yang baik sehingga perlu dimodifikasi, dalam penelitian sebelumnya kuinolin murni memiliki *bandgap* sekitar 4,1 eV¹². Berdasarkan strukturnya kuinolin sangat potensial dijadikan sebagai rantai π -konjugasi pada zat warna tipe D- π -A⁶. Pada penelitian yang telah dilakukan, kuinolin dimodifikasi menjadi tipe D- π -A, dimana kuinolin bertindak sebagai jembatan- π . Secara komputasi modifikasi ini memiliki rentang *bandgap* 3,4 eV – 3,2 eV dengan efisiensi sebesar 3,35%¹³. Selain itu, ada beberapa studi modifikasi zat warna berbasis kuinolin dengan *bandgap* 1,33 -1,64 eV¹⁴, 2,23 – 2,45 eV⁶, 1,75 – 3,81 eV¹⁵, dan 1,96 – 2,34 eV¹⁶.

Masih sedikit laporan tentang penerapan aplikasi unit kuinolin untuk DSSC¹³. Oleh karena itu peneliti tertarik untuk melakukan penelitian mengenai modifikasi zat warna tipe D- π -A berbasis kuinolin secara komputasi. Dimana pada penelitian sebelumnya dijelaskan bahwa memodifikasi rantai donor, jembatan- π dan akseptor dalam struktur meningkatkan kemampuan penyerapan cahaya dari zat warna yang mengarah pada efisiensi daya DSSC yang lebih tinggi¹³.

Metode kimia komputasi menawarkan fasilitas untuk merancang pada tingkat molekular dan struktur molekular, merekayasa donor, π -konjugasi dan akseptor dari studi sensitizer yang ada⁴. Penelitian komputasi sangat membantu penelitian eksperimen terutama dalam masalah penghematan biaya dan waktu. Dalam hal ini, metode DFT dan TD-DFT telah banyak digunakan untuk mempelajari struktur dan spektrum absorpsi zat warna sebagai sensitizer untuk DSSC karena hasil perhitungannya yang akurat¹⁷.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana pengaruh modifikasi struktur zat warna tipe D- π -A berbasis kuinolin terhadap efisiensi serapan cahaya

sebagai zat warna pada DSSC dan bagaimana struktur zat warna terbaik berbasis kuinolin yang menghasilkan efisiensi tinggi terhadap peralatan DSSC.

1.3 Tujuan Penelitian

Dari perumusan masalah tersebut, maka penelitian ini bertujuan untuk :

1. Menentukan pengaruh modifikasi struktur zat warna tipe D- π -A berbasis kuinolin terhadap serapan cahaya zat warna pada DSSC
2. Menentukan struktur zat warna terbaik berbasis kuinolin yang mampu menghasilkan serapan cahaya tinggi terhadap peralatan DSSC.

1.4 Manfaat Penelitian

Adapun manfaat dari penelitian ini yaitu dapat menentukan efisiensi serapan cahaya dan efisiensi daya zat warna tipe D- π -A berbasis kuinolin yang nantinya dapat ditentukan struktur molekul terbaik yang mampu meningkatkan efisiensi daya listrik DSSC dan dapat disintesis dalam skala laboratorium dan industri sebagai sensitizer pada DSSC yang menghasilkan serapan cahaya yang tinggi, murah dan ramah lingkungan.



BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs)*

Dye Sensitized Solar Cell, pertama kali ditemukan oleh Professor Michael Gratzel pada tahun 1991¹⁸. Menurut Primananda dan Rezvozano teknologi fotovoltaik DSSC merupakan sel *artificial photosynthesis*, tiruan bagaimana tumbuhan memanfaatkan sinar matahari langsung dan merubahnya menjadi energi¹⁹. DSSC merupakan salah satu pendekatan yang paling menjanjikan untuk mengkonversi langsung sinar matahari menjadi listrik dengan efisiensi tinggi dan hemat biaya¹⁷.

Komponen DSSC terdiri dari 5 bagian yaitu, bahan *Transparan Conducting Oxide* (TCO), zat warna, fotoanoda, elektrolit dan elektroda lawan (CE).

a. *Transparan Conducting Oxide (TCO)*

Kaca berlapis oksida konduktif transparan digunakan sebagai substrat untuk fotoanoda dan elektroda lawan. Pelapisan lapisan ini diperlukan untuk pengumpulan elektron yang dikeluarkan dari fotoanoda (TiO_2 berlapis zat warna) dan meneruskannya ke elektroda lawan melalui sirkuit luar. Oleh karena itu, saat ini disebut dengan kolektor. Umumnya, film TCO dibuat oleh oksida timah yang didoping fluor (FTO) atau oksida timah yang didoping indium (ITO). Film ini memiliki hambatan listrik yang sangat rendah sebesar $< 20 \Omega/\text{sq}$ pada temperatur kamar.

b. Fotoanoda

Fotoanoda terdiri dari bahan oksida semikonduktor yang diserap molekul zat warna yang dilapisi pada substrat TCO, yang bertindak sebagai elektroda kerja pada DSSC. Bahan semikonduktor yang paling banyak digunakan adalah fase anatase dari titanium dioksida (TiO_2) yang memiliki celah pita 3,2 eV.

c. Elektroda Lawan (CE)

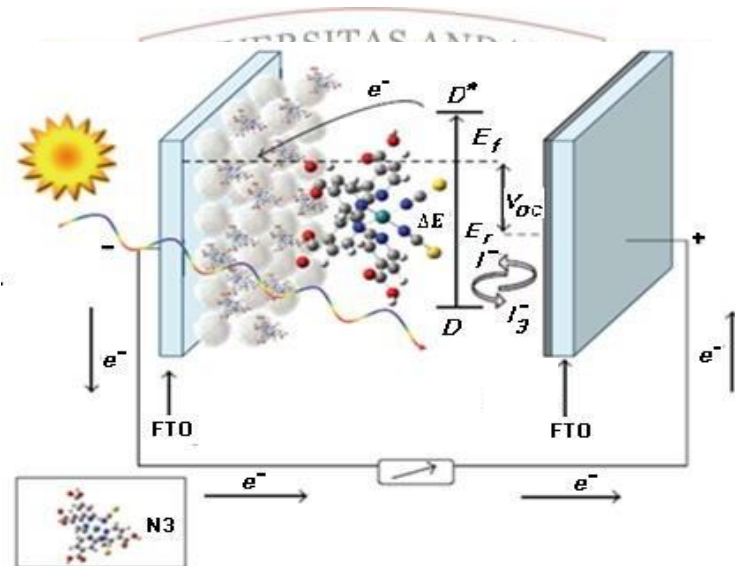
Tiga fungsi penting elektroda lawan yaitu sebagai katalis potensial, (i) bertanggung jawab atas penyelesaian proses, yaitu pasangan redoks teroksidasi berkurang di permukaan elektroda lawan dengan menerima elektron. Dalam *solid-state*, pasangan redoks teroksidasi berkurang dengan mengumpulkan elektron dari elektroda lawan melalui bahan transport ionik. (ii) mengumpulkan elektron dari sirkuit luar dan mentransferkannya ke dalam larutan elektrolit. (iii) Elektroda lawan bertindak sebagai cermin dan memantulkan cahaya yang tidak diserap ke fotoanoda untuk meningkatkan pemanfaatan sinar matahari.

d. Elektrolit

Elektrolit adalah senyawa penting lain yang memainkan peran penting dalam DSSC. Adanya mediator redoks dalam elektrolit bertindak sebagai pengangkut muatan atau ion antara elektroda lawan dan fotoanoda. Elektrolit yang sering digunakan pada DSSC adalah pasangan redoks I^-/I_3^-

e. Zat Warna (*dye*)

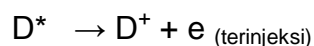
Zat warna berperan sebagai pusat dalam DSSC dengan mengeluarkan elektron pada iradiasi dan memulai mekanisme. Zat warna harus dapat menyerap sinar pada semua panjang gelombang. Zat warna yang digunakan bisa menggunakan zat warna organik maupun anorganik²⁰. Skema transfer elektron pada DSSC dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Skema peralatan DSSC²¹

Mekanisme transfer elektron pada DSSC adalah :

1. Saat sinar matahari mengenai sel surya, elektron zat warna (D) pada permukaan film TiO_2 akan tereksitasi dari pita HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) ke pita LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) menghasilkan zat warna keadaan tereksitasi (D^*) dan selanjutnya elektron tersebut akan diinjeksikan ke pita konduksi TiO_2 . Dalam film TiO_2 , injeksi elektron berdifusi sepanjang film mesopori ke anoda.

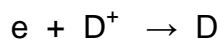
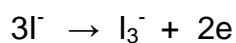


2. Elektron dari anoda kemudian diteruskan ke katoda

3. Elektron dari katoda kemudian ditransfer ke elektrolit



4. Elektrolit kemudian membawa elektron kembali ke hole pada pita HOMO zat warna. Sehingga disini terjadi regenerasi zat warna

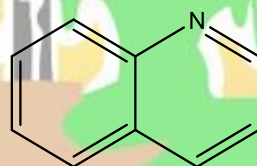


Kinerja keseluruhan DSSC dapat dievaluasi berdasarkan pada efisiensi konversi daya sinar matahari ke listrik (η)²².

2.2 Kuinolin

Kuinolin adalah senyawa heterosiklik yang memiliki atom nitrogen dengan rumus molekul $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ di mana cincin piridin bergabung dengan benzena, seperti terlihat pada Gambar 2.2²³. Kuinolin juga dikenal sebagai benzopiridin dan 1-aza-naftalen, adalah sebuah bahan baku penting untuk pewarna, metalurgi, cat, herbisida, farmasi dan industri karet¹¹.

Arslan mengungkapkan bahwa zat warna berbasis kuinolin dengan pendonor elektron benzothiadizole (BTD) memiliki efisiensi yang tinggi, dimana V_{oc} mencapai 0,627 V dan J_{sc} mencapai 11,53 mA cm^{-2} dengan efisiensi konversi daya keseluruhan 5,21%. Hal ini berarti secara efektif dapat meningkatkan kinerja fotovoltaiik DSSC⁶.



Gambar 2.2. Struktur molekul kuinolin

2.3 Zat Warna Tipe D- π -A

Sebagian besar sensitizer organik dibuat dengan susunan D- π -A karena menghasilkan efisiensi serapan cahaya yang lebih baik. Dimana D merupakan gugus donor elektron, π merupakan jembatan terkonjugasi, dan A merupakan gugus akseptor elektron¹⁰. Adanya gugus donor, rantai- π dan akseptor menyebabkan terjadinya resonansi elektron π yang lebih mudah dan panjang ketika zat warna menyerap cahaya. Tipe ini memiliki keunggulan disebabkan oleh ikatan rangkap yang terkonjugasi, yang dapat mentransfer elektron dari rantai donor ke akseptor. Ikatan- π umumnya memiliki struktur yang planar dan sifat konjugasi yang kondusif untuk transfer elektron. Adanya ikatan- π dapat meningkatkan efisiensi eksitasi dan meningkatkan masa hidup keadaan eksitasi sampai tingkat tertentu. Sifat fotolistrik dan sifat optik dari ikatan- π dapat ditingkatkan dengan mengubah panjang atau sudut dihedral dari ikatan- π tersebut²⁴.

2.4 Kimia Komputasi

Perhitungan komputasi memainkan peran penting dalam merancang sensitizer baru yang memberikan pemahaman mendalam tentang korelasi antara sifat optik dan struktur kimia zat warna²⁵. Kimia komputasi adalah cabang ilmu kimia yang memanfaatkan program komputer untuk menghitung parameter yang dimiliki oleh atom. Parameter yang selalu dilibatkan dalam perhitungan ini adalah elektron-elektron yang dimiliki oleh atom. Melalui perhitungan ini atom atau molekul dapat dipelajari secara lengkap tanpa melalui studi empiris di laboratorium. Studi ini dapat memenuhi kebutuhan informasi tentang materi kimia yang sulit diperoleh dari studi laboratorium karena objek yang susah dideteksi, kondisi reaksi yang berbahaya, dan faktor-faktor yang lain²⁶.

Metode perhitungan komputasi yang sering digunakan adalah DFT. Metode ini memiliki keakuratan perhitungan dibanding metode lainnya yaitu *ab initio* dan semi empiris. Metode DFT mengandalkan densitas elektron sebagai besaran dasarnya sehingga persamaan schrodinger dapat diselesaikan dengan lebih sederhana²⁷. Hampir semua penelitian komputasi tentang zat warna pada DSSC menggunakan DFT sebagai metode perhitungan diantaranya zat warna organik berbasis sianidin²⁵, zat warna berbasis kuinolin¹³ dan masih banyak yang lain.

2.5 Parameter Perhitungan Efisiensi DSSC

Kinerja sel surya DSSC berkaitan dengan banyaknya konversi energi sinar matahari menjadi listrik. *Bandgap* adalah salah satu parameter dalam perhitungan efisiensi DSSC, dimana nilai *bandgap* mengindikasikan bahwa semakin mudah suatu elektron berpindah dari tingkatan energi yang rendah ke tingkatan energi yang lebih tinggi sehingga sifat kepekaannya terhadap cahaya (fotosensitivitas) akan cenderung lebih kuat²⁸. *Bandgap* dapat dihitung dari persamaan (1)

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

E_{LUMO} adalah energi orbital molekul kosong terendah²⁵ sedangkan E_{HOMO} didefinisikan sebagai potensial oksidasi keadaan dasar²⁹.

Zat warna yang bertindak sebagai sensitizer dalam parameter fotovoltaiik DSSC seperti *open circuit voltage* (V_{oc}) yang dapat dihitung dengan persamaan (2)

$$V_{\text{oc}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{CB}} \quad (2)$$

Dimana E_{CB} adalah pita konduksi TiO_2 (-0,4 eV).

Efisiensi penyerapan cahaya (LHE(λ)) dapat dihitung dengan persamaan (3)

$$\text{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-f} \quad (3)$$

Nilai Energi Bebas Gibbs Injeksi (ΔG^{inject}) berkaitan dengan kekuatan injeksi elektron yang disuntikkan ke dalam substrat semikonduktor dari keadaan zat warna tereksitasi. ΔG^{inject} dapat dihitung dari perbedaan antara potensial oksidasi keadaan zat warna tereksitasi dengan molekul zat warna dari CB TiO_2 (4,0 eV). Hal ini ditentukan oleh persamaan (4)

$$\Delta G^{inject} = E^{dye^*} - E_{CB} \quad (4)$$

Dimana E^{dye^*} menunjukkan energi potensial oksidasi zat warna dalam keadaan tereksitasi. Itu bisa didapat dari persamaan (5)

$$E^{dye^*} = E^{dye} - E_{0,0} \quad (5)$$

Dimana E^{dye} adalah potensial reduksi zat warna pada keadaan dasar ($-E_{HOMO}$). $E_{0,0}$ adalah energi penyerapan terendah dari foto-induksi (ICT). Parameter elektrokimia lainnya dapat dioptimalkan untuk mendapatkan konversi fotolistrik yang lebih tinggi. Energi Regenerasi (ΔG^{reg}) zat warna dapat dihitung sesuai dengan persamaan (6)

$$\Delta G^{reg} = E^{dye_{ox}} - E_{I/I_3} \quad (6)$$

Dimana $E^{dye_{ox}}$ didefinisikan sebagai potensial oksidasi keadaan dasar dan sama dengan energi HOMO dari isolasi zat warna, dan I/I_3 adalah potensial redoks iodide/tri-iodida (-4,8 eV)²⁹. Efisiensi keseluruhan (η) dari konversi sinar matahari menjadi listrik oleh DSSC dinyatakan persamaan (7)

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{ocff}}{I_s} \quad (7)$$

Dimana J_{sc} adalah rapat arus hubung singkat, ini tergantung pada koefisien penyerapan zat warna dan interaksi antara zat warna dan permukaan TiO_2 . J_{sc} dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut (8).

$$J_{sc} = \int LHE(\lambda) \Phi_{inject} \eta_{collect} \eta_{regen} d\lambda \quad (8)$$

Dimana $\eta_{collect}$ adalah nilai efisiensi pengumpulan elektron yang dapat diasumsikan konstan untuk sistem yang hanya berbeda pada zat warna yang digunakan²⁵.

BAB III. METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat

Penelitian ini adalah penelitian teoritikal yang dilaksanakan di Laboratorium Komputasi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas dari bulan September 2021 sampai Maret 2022.

3.2 Peralatan dan Model Molekul

3.2.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah:

1. Perangkat keras (*hardware*) berupa laptop merek Asus VivoBook AMD Ryzen 3 3200U with Radeon Vega Mobile Gfx 2.60 Ghz, RAM 12.0 GB.
2. Perangkat lunak (*software* *Gaussian 16W*, *Gauss view 6.0* dan *Origin 8.5*)

3.2.2 Model molekul

Model molekul pada penelitian ini adalah: Molekul zat warna Tipe D- π -A berbasis kuinolin.

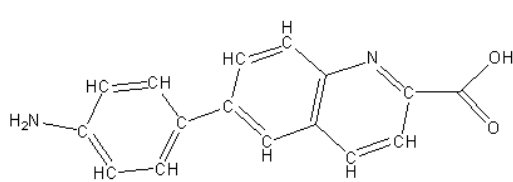
3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Penggambaran struktur zat warna tipe D- π -A berbasis kuinolin

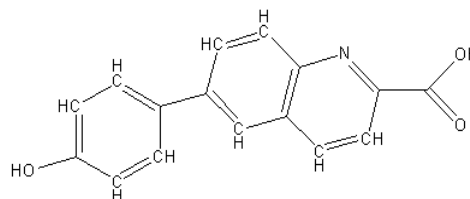
Struktur molekul dibuat menggunakan *Gauss View 6.0*. Model molekul pada penelitian ini adalah zat warna tipe D- π -A berbasis kuinolin dengan variasi rantai donor dan akseptor.

3.3.2 Struktur zat warna kuinolin variasi rantai donor

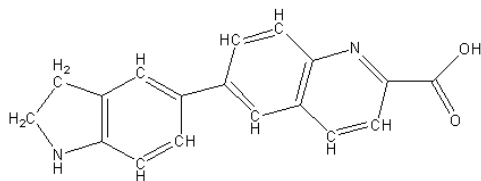
Zat warna tipe D- π -A berbasis kuinolin kemudian divariasikan rantai donor elektron dengan beberapa struktur seperti terlihat pada Gambar 3.1



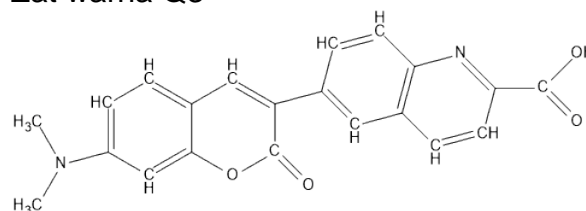
Zat warna Q1



Zat warna Q3



Zat warna Q2

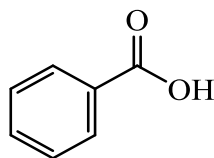


Zat warna Q4

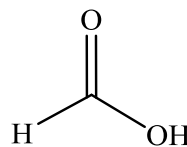
Gambar 3.1. Struktur zat warna Q1-Q4

3.3.3 Struktur zat warna kuinolin variasi rantai akseptor

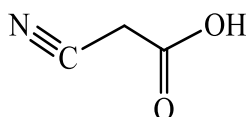
Zat warna berbasis kuinolin dengan variasi rantai donor yang menghasilkan efisiensi yang paling bagus kemudian divariasikan rantai akseptornya dengan struktur berikut:



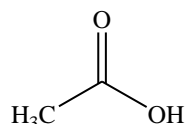
Asam benzoat AQ1



Asam Format AQ2



Asam sianoasetat AQ3



Asam asetat AQ4

Gambar 3.2. Struktur molekul gugus akseptor

3.3.4 Penambahan gugus pendorong dan penarik elektron

Berdasarkan variasi donor dan akseptor, zat warna yang menghasilkan serapan cahaya paling baik kemudian ditambahkan gugus pendorong elektron yaitu: CH_3 , NH_2 , C_2H_5 (diberi simbol DQ1, DQ2 dan DQ3) dan gugus penarik elektron yaitu: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$ (diberi simbol WQ1, WQ2 dan WQ3).

3.4 Mengoptimasi Zat Warna Kerangka Tipe D- π -A dan Perhitungan

3.4.1 Menggambar dan optimasi struktur zat warna organik tipe D- π -A

- a. Struktur molekul senyawa organik tipe D- π -A dengan berbagai variasi rantai donor
 1. Jendela *GaussView* 6.0 dibuka, diklik menu *builder* dan dipilih *ring fragmen* untuk molekul yang bercincin, *element fragment* untuk menambahkan atom pada struktur.
 2. *Group molecule view* dipilih untuk menggambar struktur molekul zat warna organik sesuai dengan Gambar dengan variasi rantai donor sesuai pada Gambar 3.1
 3. Menu *calculate* diklik, dipilih *gaussian calculation setup*, pada bagian *job type* dipilih *optimization* untuk optimasi. Pada bagian *method* dipilih *groundstate* untuk melihat struktur pada keadaan dasar, *DFT*, *Default Spin* basis set *B3LYP/6-31G* dan dipilih *charge 0*.
 4. *Submit* diklik.
 5. Setelah didapatkan hasil output berupa file dengan ekstensi *.chk* dan *.gjf*, buka *file chk* dan akan muncul tampilan gambar molekul lalu *calculate* diklik, dipilih *gaussian calculation setup*, pada bagian *jobtype* dipilih *opt+freq*.

Pada bagian method dipilih TD-SCF, DFT, *Default Spin*, basis set B3LYP/6-31G dan dipilih *Solve for More State (N=3)*.

6. *Submit* diklik
 7. *Save* diklik, proses optimasi berlangsung pada Gaussian 16W dan tersimpan dalam 3 folder yaitu *chk*, *gfj* dan *notepad*.
- b. Struktur molekul senyawa organik tipe D- π -A dengan berbagai variasi rantai akseptor
1. Zat warna 2 optimal dibuka
 2. Pada *Group molecule view* ditambahkan molekul variasi rantai akseptor sesuai dengan Gambar 3.2
 3. Menu *calculate* diklik, dipilih *gaussian calculation setup*, pada bagian *job type* dipilih *optimization* untuk optimasi. Pada bagian method dipilih groundstate untuk melihat struktur pada keadaan dasar, DFT, *Default Spin* basis set B3LYP/6-31G dan dipilih *charge 0*
 4. *Submit* diklik
 5. Setelah didapatkan hasil *output* berupa file *.chk* dan *.gfj*, buka *file chk* dan akan muncul tampilan gambar molekul lalu *calculate* diklik, dipilih *gaussian calculation setup*, pada bagian *job type* dipilih *opt+freq*. Pada bagian method dipilih TD-SCF, DFT, *Default Spin*, basis set B3LYP/6-31G dan dipilih *Solve for More State (N=3)*
 6. *Submit* diklik
 7. *Save* diklik, proses optimasi berlangsung pada Gaussian 16W dan tersimpan dalam 3 folder yaitu *chk*, *gfj* dan *notepad*.
- c. Struktur molekul zat warna organik 6 dengan penambahan gugus pendorong dan penarik elektron
1. Zat warna organik variasi akseptor yang terbaik yaitu zat warna AQ2 optimal dibuka
 2. Pada *Group molecule view* digambar struktur molekul zat warna organik dengan penambahan gugus pendorong elektron dan gugus penarik elektron.
 3. Menu *calculate* diklik, dipilih *gaussian calculation setup*, pada bagian *jobtype* dipilih *optimization* untuk optimasi. Pada bagian *method* dipilih DFT, *Default Spin*, basis set B3LYP/6-31G dan dipilih 0 pada *charge*
 4. *Submit* diklik

5. Save diklik, proses optimasi berlangsung pada *Gaussian 16W* dan tersimpan dalam 3 folder yaitu *chk*, *gfj* dan *notepad*.

Struktur molekul zat warna tipe D- π -A digambar pada program perangkat lunak Gauss View 6.0 kemudian dilakukan optimasi geometri struktur. Seluruh *input file* zat warna berbasis kuinolin dioptimasi menggunakan program Gaussian 16 W. Perhitungan menggunakan metode DFT dan TD-DFT dengan basis set B3LYP/6-31G.

3.4.2 Analisis efisiensi serapan cahaya zat warna

Zat warna organik yang telah optimal disimpan berupa *file chk*, dengan menggunakan menu *display*. Data setelah dilakukan optimasi geometri molekul disimpan di *notepad*. Luaran data dapat dibaca berdasarkan *file chk* dan *notepad* yang disimpan terdiri dari struktur molekul, pita elektron, sifat pita eksitasi optik dan sifat transpor muatan. Berdasarkan output data kemudian didapatkan nilai:

1. Parameter elektronik yaitu berupa *contour HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)* dan *LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)* E_{HOMO} , E_{LUMO} , *bandgap (ΔE)* dan *ESP (Electrostatic Surface Potential)*
2. Parameter optik berupa spektrum absorpsi, panjang gelombang eksitasi ($\lambda_{\text{eksitasi}}$), *LHE (light harvesting efficiency)*, *oscillator strength (f)*
3. Parameter listrik berupa rapat arus (J_{sc}), tegangan (V_{oc}) dan Efisiensi konversi energi (η)
4. Parameter termodinamika berupa ΔG^{inject} dan ΔG^{reg}

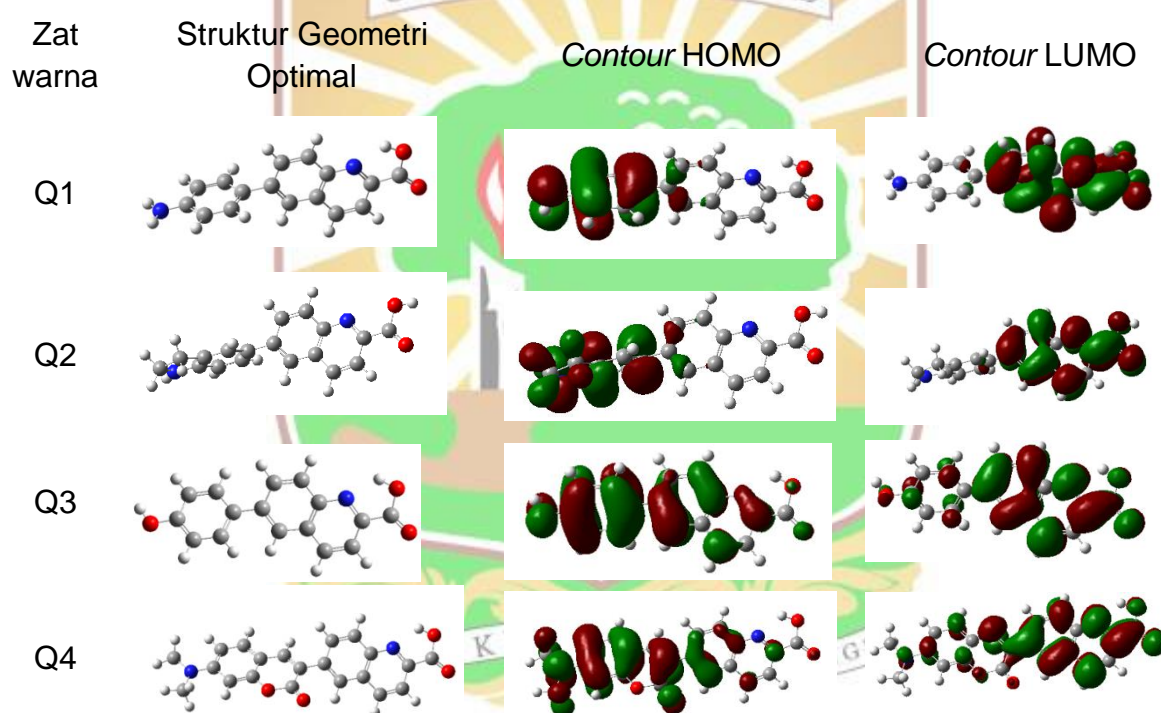
Berdasarkan parameter-parameter diatas kemudian dilakukan analisis efisiensi zat warna sebagai sensitizer pada DSSC.

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Variasi Rantai Donor

4.1.1 Struktur geometri optimal

Optimasi geometri dilakukan untuk mendapatkan struktur molekul yang optimal. Pada penelitian ini struktur dioptimalkan dari keadaan dasar 4 zat warna variasi rantai donor untuk menentukan sifat elektronik dari molekul zat warna tersebut seperti nilai *bandgap* (celah energi), energi HOMO, energi LUMO, panjang gelombang serta *contour* HOMO-LUMO. Struktur geometri dari keempat zat warna variasi rantai donor dioptimasi dengan menggunakan basis set B3LYP/6-31G. Hasil optimasi berupa struktur geometri optimal, *contour* HOMO dan LUMO bisa dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Struktur geometri optimal (warna atom: merah = oksigen, biru; nitrogen, abu = karbon, putih = hydrogen), *contour* HOMO dan LUMO (warna hijau: OM Bonding, merah: OM anti bonding) zat warna Q1-Q4 (Q = kuinolin)

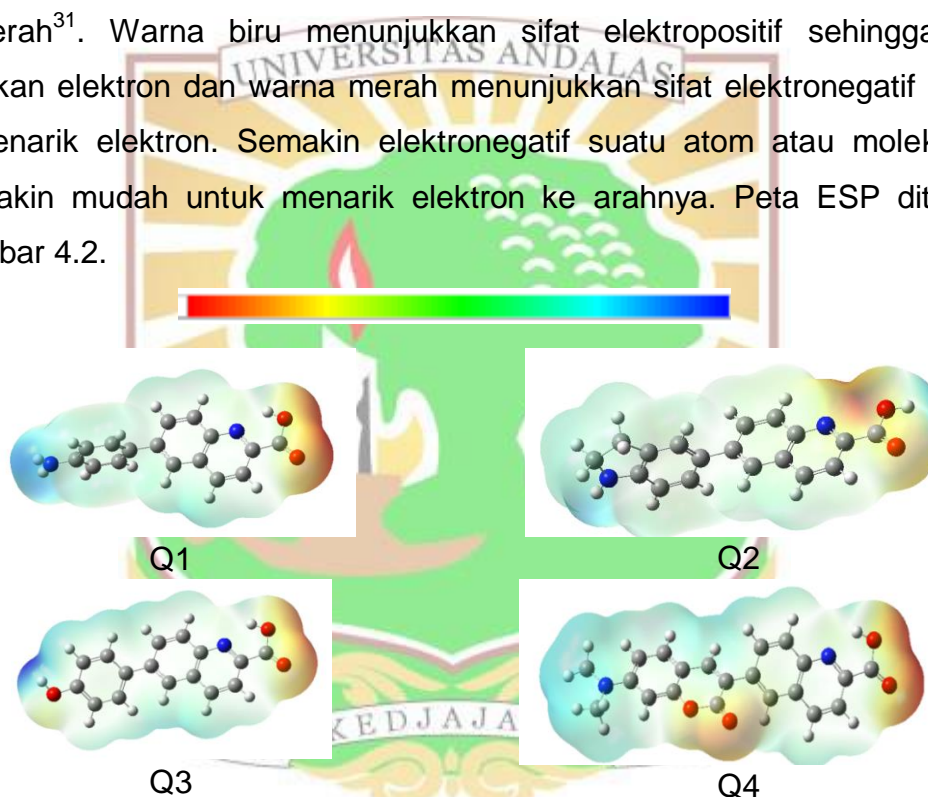
Contour HOMO-LUMO menunjukkan kerapatan elektron dimana *contour* HOMO menunjukkan kerapatan elektron pada pita HOMO sebagai pendonor elektron sedangkan *contour* LUMO menunjukkan kerapatan elektron pada pita LUMO sebagai akseptor elektron³⁰.

Gambar 4.1 menunjukkan bahwa *contour* HOMO sebagian besar terdistribusi pada rantai donor dan rantai π -konjugasi yang terdistribusi pada ikatan, yaitu ikatan C-C, C=C, N-H, C-H karena pita HOMO berperan sebagai pendonor elektron. Kerapatan

elektron pada *contour* LUMO sebagian besar berada pada rantai π -konjugasi dan akseptor yang terdistribusi pada atom dengan atom oksigen (O) pada asam format. Hal ini menunjukkan bahwa rantai donor berperan sebagai pendorong elektron dan asam format berperan sebagai penarik elektron, sedangkan rantai π -konjugasi berperan sebagai jembatan. Sehingga ketika zat warna dikenai oleh cahaya atau foton maka akan terjadi resonansi dari rantai donor ke asam format.

4.1.2 ESP (*Electrostatic Surface Potential*)

Electrostatic Surface Potential merupakan suatu parameter yang berfungsi untuk memprediksi daerah yang bersifat elektronegatif maupun elektropositif. Urutan meningkatnya keelektronegatifan ditunjukkan oleh distribusi warna biru < cyan < kuning < merah³¹. Warna biru menunjukkan sifat elektropositif sehingga mudah mendonorkan elektron dan warna merah menunjukkan sifat elektronegatif sehingga mudah menarik elektron. Semakin elektronegatif suatu atom atau molekul maka akan semakin mudah untuk menarik elektron ke arahnya. Peta ESP ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2. ESP zat warna Q1-Q4

Peta ESP zat warna Q1-Q4 yang diperlihatkan pada Gambar 4.2 menunjukkan bahwa variasi rantai donor bersifat elektropositif yang ditandai dengan distribusi warna biru dan asam format lebih bersifat elektronegatif yang tandai dengan distribusi warna merah, hal ini karena pada asam format terdapat atom O yang memiliki sifat elektronegatif yang besar sehingga lebih kuat menarik elektron ke arahnya.

4.1.3 Energi frontier dan *bandgap* (ΔE)

Ketika zat warna dikenai oleh foton maka akan terjadi eksitasi elektron dari pita HOMO ke pita LUMO. Jarak antara pita HOMO ke pita LUMO disebut dengan

bandgap. Hukum plank menyatakan bahwa $\Delta E = hc/\lambda$, yang berarti bahwa semakin kecil nilai ΔE maka besarnya panjang gelombang yang diserap semakin besar. Hal ini karena semakin mudahnya proses eksitasi elektron dari pita HOMO ke pita LUMO yang menyebabkan kepekaan terhadap cahaya semakin meningkat²⁸. Data Tabel 4.1 menunjukkan energi HOMO-LUMO dan *bandgap* dari zat warna Q1-Q4

Tabel 4.1. Energi HOMO-LUMO dan *bandgap* zat warna Q1-Q4

Zat warna	Gugus Donor	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Kuinolin	-	-5,7973	-1,6362	4,1611
Q1	Anilin	-5,4504	-2,5594	2,8910
Q2	Indolin	-4,9423	-2,3121	2,6302
Q3	Fenol	-6,0413	-2,6413	3,4000
Q4	7-dimetilamino kumarin	-5,6324	-2,6019	3,0305

Dapat dilihat pada Tabel 4.1 nilai *bandgap* dari keempat zat warna yang divariasikan rantai donornya memiliki nilai yang lebih kecil dari kuinolin tanpa dimodifikasi. Hal ini menunjukkan bahwa semakin panjang resonansi ikatan π maka akan semakin banyak elektron yang tereksitasi sehingga jarak antar pita HOMO ke pita LUMO semakin kecil. Dari tabel nilai *bandgap* yang terkecil yaitu pada zat warna Q2 dengan nilai 2,6302 eV. Zat warna Q2 memiliki atom nitrogen pada rantai donor dan π -konjugasi, dimana keelektronegatifannya lebih rendah dari atom O (3,44) yaitu 3,04. Sehingga atom O pada rantai akseptor lebih mudah menarik elektron dari atom nitrogen pada rantai donor dan rantai π -konjugasi. Atom nitrogen (N) yang lebih elektronegatif dari atom karbon (C)³² akan lebih mudah menarik elektron dari atom-atom yang lebih elektropositif. Dibandingkan dengan penelitian oleh Arslan yang memodifikasi kuinolin menjadi tipe D- π -A dimana kuinolin bertindak sebagai jembatan- π secara eksperimen dan teoritis (3,2 – 3,4 eV)¹³ penelitian ini menunjukkan hasil yang lebih baik (2,63 eV).

4.1.4 Sudut dihedral dan panjang ikatan

Nilai panjang ikatan dan sudut dihedral zat warna Q1-Q4 disajikan pada Tabel 4.2. Sudut dihedral dan panjang ikatan merupakan suatu parameter untuk menentukan struktur geometri. Sudut dihedral bisa menunjukkan keplanaran dari suatu zat warna. Apabila sudut dihedral mendekati 0° dan 180° maka rantai tersebut koplanar (sebidang). Semakin planar molekul dan semakin pendek panjang ikatan maka semakin mudah dan banyak injeksi elektron terfotoeksitasi dari zat warna ke pita

konduksi (CB) TiO_2 ³³. Hal ini disebabkan oleh kekuatan dorongan dari molekul donor semakin besar^{34,35}.

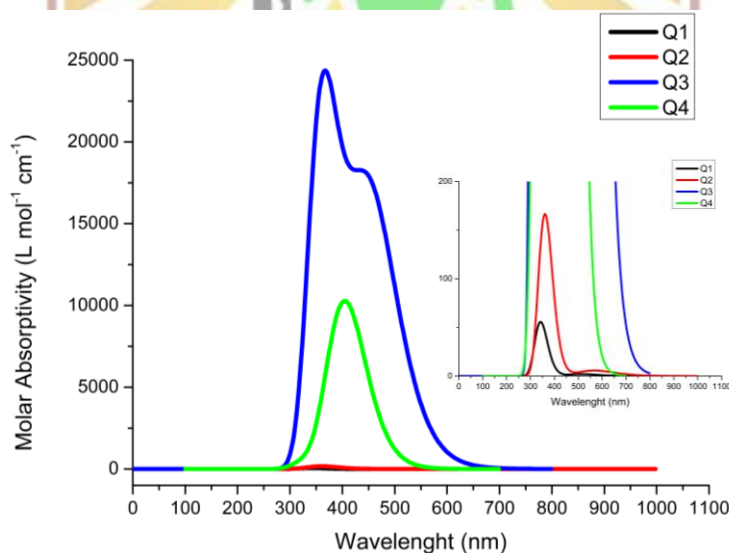
Tabel 4.2. Panjang ikatan dan sudut dihedral zat warna Q1-Q4

Zat Warna	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
Q1	120,48928	115,34096	1,492	1,461
Q2	120,57788	120,160972	1,494	1,441
Q3	120,93303	114,95615	1,469	1,473
Q4	121,77396	115,29344	1,432	1,467

Berdasarkan Tabel 4.2 zat warna Q1-Q4 memiliki sudut dihedral yang hampir sama yaitu mendekati 120° , hal ini menunjukkan bahwa struktur zat warna tidak planar. Sedangkan panjang ikatan zat warna Q1-Q4 memiliki nilai lebih pendek dari ikatan tunggal C-C yaitu sebesar $1,54 \text{ \AA}$ yang menunjukkan terjadinya delokalisasi elektron dalam molekul³⁵.

4.1.5 Spektrum absorpsi

Spektrum Uv-Vis zat warna dihitung menggunakan metode TD-DFT/B3LYP/6-31G dalam fasa gas. Spektrum absorpsi dari zat warna Q1-Q4 diperlihatkan pada Gambar 4.3 dan transisi elektronik diperlihatkan pada Tabel 4.3.



Gambar 4.3. Spektrum UV-Vis zat warna Q1-Q4

Pada Gambar 4.3 zat warna yang memiliki absorbtivitas molar yang terbesar ditunjukkan oleh zat warna Q4 dengan nilai 0,5752 dan zat warna yang menghasilkan serapan cahaya yang terbesar adalah zat warna Q2. Pada Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa serapan cahaya kuinolin yang telah dimodifikasi memiliki serapan yang lebih besar dibandingkan dengan kuinolin tanpa modifikasi. Nilai panjang gelombang semua zat warna berada di wilayah sinar UV dan sinar tampak

dan zat warna yang mempunyai serapan panjang gelombang terbesar yaitu zat warna Q2 dengan nilai 566,80 nm dan memiliki energi eksitasi terkecil 2,1875 eV. Transisi mayor dihasilkan dari transisi H→L, H→L+1, H-3→L, H-2→L, H-1→L dan transisi minor dari H-2→L+1, H-3→L +1, H-4→L, H-1→L, H-3→L+1, H-3→L +2.

Tabel 4.3. Transisi elektronik zat warna Q1-Q4

Zat warna	Keadaan eksitasi	$\lambda_{\text{eksitasi}}$ (nm)	E_{eksitasi} (eV)	Konfigurasi OM (orbital Molekul)	<i>Oscillator Strength</i> (f)
Kuinolin	1	417,86	2,9671	H→L = 99,49 %	0,0014
	2	298,19	4,1579	H→L+1 = 99,52%	0,0000
	3	291,66	4,2510	H-2→L+1 = 17,69 % H-3→L = 97,56 %	0,0657
Q1	1	513,52	2,4144	H→L = 99,71 %	0,000
	2	346,42	3,5790	H-3→L = 97,45 % H-3→L +1 = 16,71 %	0,007
	3	338,37	3,6642	H→L +1 = 99,60 %	0,007
Q2	1	566,80	2,1875	H→L = 99,72 %	0,0001
	2	361,61	3,4287	H-3→L = 99,56 %	0,0018
	3	359,86	3,4453	H→L +1 = 99,57 %	0,0023
Q3	1	404,82	3,0627	H→L = 98,79 %	0,2532
	2	344,74	3,5964	H-2→L = 97,24 % H-2→L +1 = 16,33 %	0,0007
	3	327,41	3,7868	H-4→L = 18,53 % H-1→L = 80,62 % H→L +1 = 52,56 %	0,0109
Q4	1	454,10	2,7303	H→L = 99,1 %	0,4051
	2	363,51	3,4108	H-1→L = 17,57% H→L +1 = 95,89 %	0,5752
	3	347,67	3,5661	H-3→L = 95,46 % H-3→L+1 = 18,33 % H-3→L +2 = 16,45 %	0,0011

Oscillator strength adalah jumlah yang menunjukkan probabilitas terjadinya absorpsi/emisi dari gelombang elektromagnetik pada transisi tingkat energi oleh atom/molekul. Energi yang diserap berbanding lurus dengan *oscillator strength*, sehingga semakin besar nilai *oscillator strength* maka energi yang diserap semakin banyak. Zat warna yang memiliki efisiensi serapan cahaya yang baik yaitu zat warna dengan absorptivitas molar yang tinggi dan serapan cahaya panjang gelombang

yang besar. Akan tetapi panjang gelombang lebih berpengaruh terhadap efisiensi serapan cahaya³⁶. Dari data yang didapatkan zat warna yang mempunyai efisiensi yang paling baik adalah zat warna Q2.

4.1.6 Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg}

Nilai momen dipol, ΔG^{inject} , ΔG^{reg} zat warna Q1-Q4 diperlihatkan pada Tabel 4.

Tabel 4.4. Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg} zat warna Q1-Q4

Zat warna	Momen Dipol (d)	ΔG^{inject} (eV)	ΔG^{reg} (eV)
Kuinolin	1,684211	-0,6171	0,9973
Q1	35,004253	-0,9640	0,6504
Q2	33,306188	-1,2452	0,1423
Q3	22,418167	-1,0214	1,2413
Q4	36,211602	-1,0979	0,8324

Momen dipol, Energi Bebas Gibbs Injeksi (ΔG^{inject}) dan Energi Regenerasi (ΔG^{reg}) adalah parameter penting dalam penentuan kinerja DSSC. Momen dipol memberikan informasi tentang struktur elektronik dari eksitasi elektron. Momen dipol merupakan suatu proses pengkutuban oleh suatu molekul zat warna yang terjadi akibat adanya transfer elektron³⁷. Pada rantai donor akan terjadi kutub positif dikarenakan elektron akan bergerak dari rantai donor ke rantai akseptor melalui rantai π -konjugasi. Sedangkan pada rantai akseptor akan terbentuk kutub negatif karena menerima elektron dari rantai donor. Semakin besar nilai momen dipol maka akan semakin mudah terjadinya transfer elektron. Dari data Tabel 4.4 zat warna Q4 memiliki nilai momen dipol yang paling besar dikarenakan pada zat warna Q4 ada unsur O pada rantai donor sehingga mudah menarik elektron dari atom H dan C pada metil dan pada rantai akseptor terdapat atom O sehingga semakin mudah menarik elektron kearah dirinya.

Nilai ΔG^{inject} adalah kemampuan molekul zat warna untuk menginjeksi elektron dari orbital molekul kosong yang lebih rendah (LUMO) ke pita konduksi semikonduktor³⁸. ΔG^{inject} menunjukkan kemudahan suatu zat dalam menginjeksikan elektron dalam sel, semakin negatif nilai ΔG^{inject} maka akan semakin mudah zat dalam menginjeksikan elektronnya³⁹. Dari Tabel 4.4 zat warna Q2 memiliki ΔG^{inject} paling negatif dengan nilai -1,2452 eV dibandingkan dengan zat warna Q1, Q3 dan Q4. Hal ini menunjukkan bahwa zat warna Q2 sangat mudah menginjeksikan elektronnya dibandingkan dengan zat warna lainnya. Nilai ΔG^{reg} atau kemampuan regenerasi zat warna yang menunjukkan kemudahan transfer elektron dari elektrolit

Γ/I_3^- ke pita HOMO zat warna. Nilai ΔG^{reg} yang ideal untuk regenerasi zat warna berada pada range 0,2 eV – 0,3 eV⁴⁰. Dari tabel nilai ΔG^{reg} yang memenuhi persyaratan adalah zat warna Q2 dengan nilai 0,1239 sedangkan untuk Q1, Q3 dan Q4 berada diluar range yang menunjukkan bahwa terjadi pelepasan potensial selama proses regenerasi zat warna⁴¹. Energi regenerasi yang lebih rendah dipengaruhi oleh energi HOMO dari zat warna. Nilai ΔG^{inject} negatif dan nilai ΔG^{reg} positif menunjukkan bahwa elektron zat warna tereksitasi terletak di atas pita konduksi TiO₂ dan keadaan dasar sensitizer terletak di bawah pasangan redoks elektrolit¹⁵. Pada penelitian ini zat warna Q2 memiliki nilai ΔG^{reg} lebih tinggi, sehingga zat warna 2 akan menangkap elektron lebih mudah dibandingkan zat warna lainnya.

4.1.7 Analisis sifat listrik

Kemampuan zat warna untuk menghasilkan arus listrik dipengaruhi oleh beberapa parameter diantaranya nilai V_{oc} , J_{sc} dan efisiensi daya DSSC (η). Efisiensi daya DSSC dipengaruhi oleh nilai J_{sc} , V_{oc} , dan intensitas cahaya (I). Nilai efisiensi daya DSSC akan meningkat seiring dengan peningkatan nilai J_{sc} dan V_{oc} serta penurunan intensitas cahaya. Nilai J_{sc} dipengaruhi oleh nilai LHE dan panjang gelombang (λ) yang ditunjukkan pada persamaan (3) dimana semakin besar nilai LHE dan panjang gelombang maka nilai J_{sc} akan semakin besar pula. Adapun nilai LHE dan V_{oc} dari zat warna Q1-Q4 ditunjukkan pada Tabel 5.5.

Tabel 4.5. Nilai LHE dan V_{oc} zat warna Q1-Q4

Zat warna	LHE	V_{oc} (eV)
Kuinolin	0,00322; 0,00000; 0,14040	2,3638
Q1	0,00000; 0,00160; 0,00160	1,4500
Q2	0,00023; 0,00414; 0,00528	1,6965
Q3	0,44180; 0,01610; 0,02480	1,3684
Q4	0,60654; 0, 73405 ; 0,00253	1,4077

Berdasarkan Tabel 4.5 diatas zat warna yang mempunyai nilai LHE dan V_{oc} yang paling besar adalah zat warna Q4 dan Q2. Zat warna Q2 memiliki nilai yang paling tinggi dibandingkan dengan zat warna lainnya, hal ini disebabkan oleh rendahnya energi HOMO pada zat warna Q2, nilai V_{oc} akan naik seiring dengan penurunan energi HOMO⁴². Nilai efisiensi daya DSSC akan meningkat apabila nilai intensitas cahaya yang dihasilkan rendah. Semakin rendah intensitas cahaya yang dihasilkan maka cahaya dapat diserap pada panjang gelombang yang lebih besar sehingga *bandgap* yang dihasilkan semakin kecil. Oleh karena itu, untuk variasi donor

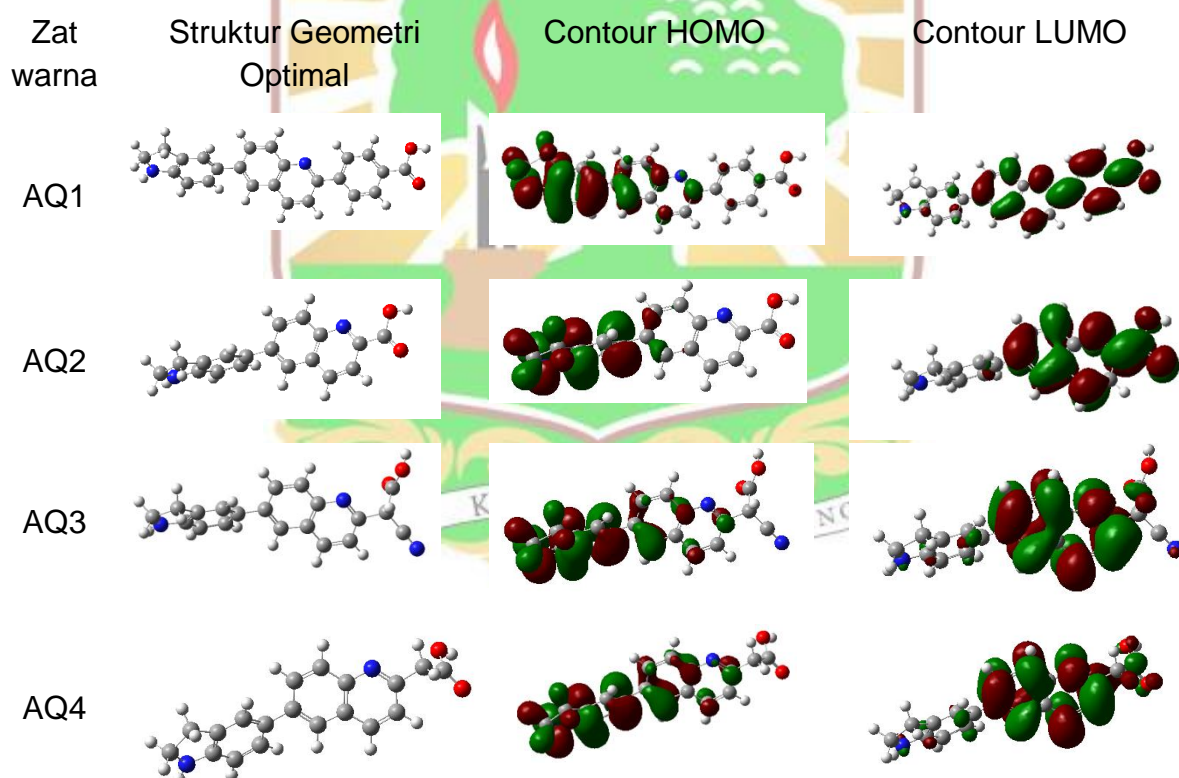
diprediksi zat warna Q2 memiliki efisiensi yang lebih baik untuk DSSC dari pada 3 zat warna lainnya .

Secara keseluruhan data dapat disimpulkan urutan zat warna terbaik sebagai sensitizer yaitu $Q2 > Q1 > Q4 > Q3 > \text{Kuinalin}$. Hal tersebut karena pada indolin terdapat atom nitrogen yang mampu mendonorkan pasangan elektronnya untuk beresonansi. Adanya gugus aromatis yang memiliki elektron π yang lebih banyak juga memperpanjang resonansi elektron π yang lebih panjang. Pada molekul Q1 resonansi elektron π lebih pendek dibanding Q2. Pada molekul Q3 dan Q4 terdapat atom oksigen pada gugus donor, dimana atom oksigen bersifat sangat elektronegatif. karena sifat keelektronegatifannya yang sangat besar maka sifat menarik elektronnya cenderung lebih kuat dibandingkan sifat donor pasangan elektron bebasnya.

4.2 Variasi Rantai Akseptor

4.2.1 Struktur geometri optimal

Struktur geometri optimal, contour HOMO dan LUMO bisa dilihat pada Gambar 4.4



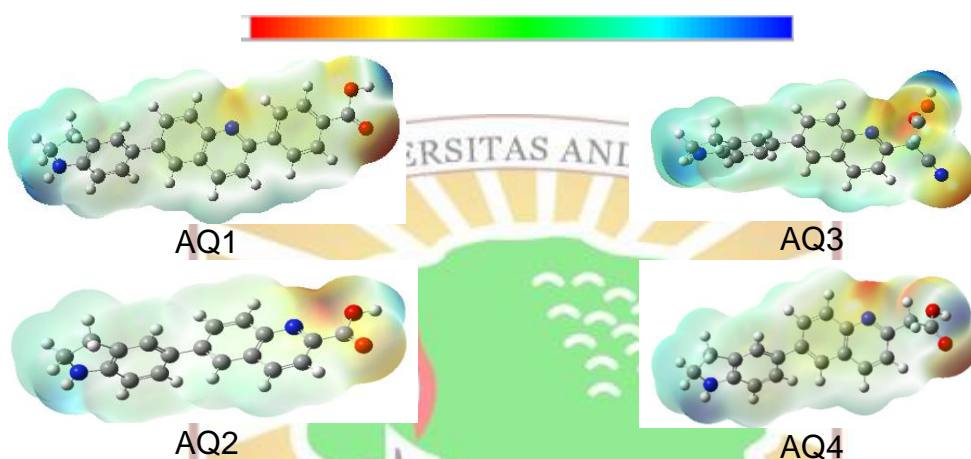
Gambar 4.4. Struktur geometri optimal (warna atom: merah = oksigen, biru = nitrogen, abu = karbon, putih = hidrogen, hijau = khlor), *contour* HOMO dan LUMO (warna: hijau = orbital bonding, merah= orbital antibonding) zat warna AQ1-AQ4

Pada Gambar 4.4 dapat dilihat struktur optimal *contour* HOMO dan *contour* LUMO dari zat warna berbasis kuinolin tipe D- π -A dengan variasi akseptor. *Contour* HOMO terdistribusi pada daerah rantai donor untuk zat warna AQ1 dan AQ2. Sementara itu zat warna AQ3 dan AQ4 terdistribusi pada daerah rantai donor dan rantai π -

konjugasi sedangkan *contour* LUMO terdistribusi pada daerah rantai π -konjugasi dan rantai akseptor. Kerapatan elektron *contour* HOMO terdistribusi pada ikatan dan kerapatan elektron *contour* LUMO terdistribusi pada atom. Hal tersebut menunjukkan bahwa elektron π berfungsi sebagai donor elektron dan atom C bersifat sebagai akseptor elektron. Transfer elektron yang lebih kuat terjadi dari rantai donor ke rantai π -konjugasi.

4.2.2 ESP (*Electrostatic Surface Potential*)

Peta ESP ditunjukkan pada Gambar 4.5



Gambar 4.5. ESP zat warna AQ1-AQ4

Pada Gambar 4.5 ESP dari zat warna AQ1-AQ4 terdapat atom N pada rantai π dan atom O pada akseptor yang memiliki daerah berwarna kuning sampai merah yang menandakan bahwa daerah tersebut bersifat elektronegatif. Nilai keelektronegatifan berhubungan dengan kemampuan suatu atom menarik elektron ke arah dirinya. Sedangkan N dan atom H pada rantai donor memiliki daerah berwarna putih sampai biru, ini menunjukkan bahwa atom-atom tersebut bersifat elektropositif atau cenderung mendonorkan elektronnya.

4.2.3 Energi frontier dan *bandgap* (ΔE)

Data Tabel 4.6 memperlihatkan nilai energi HOMO-LUMO dan *bandgap* dari zat warna AQ1-AQ4. Terlihat bahwa nilai energi LUMO dari zat warna AQ1-AQ4 terletak diatas nilai pita konduksi TiO_2 (-4,0 eV), ini menunjukkan bahwa proses injeksi elektron dari LUMO (keadaan tereksitasi) zat warna ke pita konduksi TiO_2 lebih mudah. Tingkat energi HOMO dari zat warna AQ1-AQ3 lebih rendah dari tingkat energi redoks I_3^-/I^- , sehingga proses transfer elektron dari pita konduksi ke tingkat energi redoks (proses rekombinasi) tidak dapat terjadi²⁹. Nilai *bandgap* yang paling kecil ditunjukkan oleh zat warna AQ2 dengan nilai 2,6302 eV.

Tabel 4.6. Energi HOMO-LUMO dan *bandgap* zat warna AQ1-AQ4

Zat warna	Gugus Akseptor	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
AQ1	Asam benzoate	-4,8969	-2,1785	2,7184
AQ2	Asam format	-4,9423	-2,3121	2,6302
AQ3	Asam sianoasetat	-4,9434	-1,9156	3,0278
AQ4	Asam asetat	-4,8098	-1,5820	3,2278

4.2.4 Sudut dihedral dan panjang ikatan

Tabel 4.7. Panjang ikatan dan sudut dihedral zat warna AQ1-AQ4

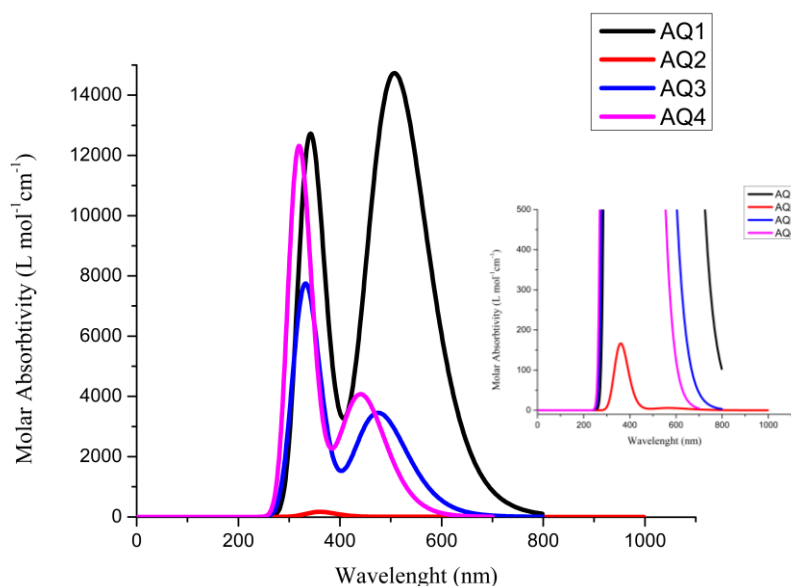
Zat warna	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)
AQ1	120,46156	117,83404	1,488	1,454
AQ2	120,57788	120,160972	1,494	1,441
AQ3	120,48605	111,65558	1,490	1,530
AQ4	120,61472	114,72993	1,485	1,527

Berdasarkan Tabel 4.7 Zat warna AQ1-AQ4 memiliki sudut dihedral yang hampir sama yaitu mendekati 120°, hal ini menunjukkan bahwa semua zat warna tidak planar. Sedangkan panjang ikatan zat warna AQ1-AQ4 memiliki nilai lebih pendek dari pada ikatan tunggal C-C yaitu sebesar 1,54 Å. Semakin pendek panjang ikatan maka akan semakin mudah terjadinya transfer elektron dari rantai donor ke rantai akseptor³³. Panjang ikatan yang lebih pendek ditunjukkan oleh zat warna AQ2 diikuti AQ1, Q4 dan AQ3 berturut-turut.

4.2.5 Spektrum absorpsi

Spektrum absorpsi dari zat warna AQ1-AQ4 diperlihatkan pada Gambar 4.6 dan transisi elektronik diperlihatkan pada Tabel 4.8.

Pada spektrum UV-Vis zat warna AQ1-AQ4 terdapat puncak yang lebar antara panjang gelombang 390 nm sampai 800 nm dan puncak yang lebih sempit pada panjang gelombang 250 nm sampai 390 nm yang dicirikan sebagai sebagai transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ ²⁹. Dari semua zat warna yang dipelajari, zat warna dengan nilai panjang gelombang maksimum terbesar ditunjukkan oleh zat warna AQ2 dengan nilai 566,80 nm. Hal ini dipengaruhi oleh struktur molekul dari zat warna AQ2 lebih planar dibandingkan dengan molekul lainnya. sehingga transfer elektron antar rantai jadi lebih mudah. Planaritas dapat meningkatkan masa hidup keadaan eksitasi zat warna yang disebabkan oleh delokalisasi muatan atau konjugasi elektron π ³³ sehingga zat warna dapat menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih besar.



Gambar 4.6. Spektrum UV-Vis zat warna AQ1-AQ4

Tabel 4.8. data transisi elektronik zat warna AQ1-AQ4

Zat warna	Keadaan eksitasi	$\lambda_{\text{eksitasi}}$ (nm)	E_{eksitasi} (eV)	Konfigurasi OM (orbital Molekul)	<i>Oscillator Strength</i> (<i>f</i>)
AQ1	1	507,35	2,4437	H→L = 99,57 %	0,3636
	2	377,00	3,2887	H-3 →L = 19,07 %	0,0080
				H→L+1 = 96,47 %	
				H-1→L = 90,52 %	
	3	341,80	3,6274	H-4→L = 21,63 %	0,3102
H-2→L = 26,60 %					
AQ2	1	566,80	2,1875	H→L = 99,72 %	0,0001
	2	361,61	3,4287	H-3→L = 99,56 %	0,0018
	3	359,86	3,4453	H→L +1 = 99,57 %	0,0023
AQ3	1	475,34	2,6086	H→L = 99,55 %	0,0852
	2	336,21	3,6875	H→L +1 = 97,02 %	0,1622
				H→L +2 = 16,92 %	
3	313,37	3,9565	H-1→L = 59,49 %	0,0426	
AQ4		440,98	2,8116	H→L = 99,28 %	0,1003
		320,01	3,8744	H-1→L = 25,62 %	0,2975
		304,98	4,0653	H→L+1 = 93,97 %	0,0081
				H-4 → L = 42,44 %	
H-3 → L = 88,75 %					

Panjang gelombang pada spektrum absorpsi berbanding terbalik dengan energi eksitasi, sedangkan kekuatan osilator (*f*) sebanding dengan spektrum yang

menjelaskan besarnya probabilitas elektron yang tereksitasi¹⁰. Transisi mayor dihasilkan dari transisi $H \rightarrow L$, $H \rightarrow L+1$, $H-3 \rightarrow L$, $H \rightarrow L+2$, $H-1 \rightarrow L$ dan transisi minor dari $H-2 \rightarrow L$, $H-3 \rightarrow L+1$, $H \rightarrow L+2$, $H-4 \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L$.

4.2.6 Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg}

Selain proses pengkutuban, momen dipol juga menjelaskan tentang polaritas antar molekul³⁷. Dari data Tabel 4.9 nilai momen dipol yang paling besar ditunjukkan oleh zat warna AQ1 dengan nilai 35,350462 D. Hal ini dikarenakan perbedaan keelektronegatifan antara atom-atom penyusunnya yang cukup besar dan resonansi elektron π yang lebih panjang.

Tabel 4.9. Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg} zat warna AQ1-AQ4

Zat warna	Momen Dipol (D)	ΔG^{inject} (eV)	ΔG^{reg} (eV)
AQ1	35,350462	-1,5468	0,0969
AQ2	33,306188	-1,2452	0,1423
AQ3	27,492230	-1,6652	0,1434
AQ4	24,017872	-2,0019	0,0098

Semakin negatif nilai ΔG^{inject} berkaitan dengan kekuatan injeksi elektron yang disuntikkan ke dalam substrat semikonduktor dari keadaan zat warna tereksitasi. ΔG^{inject} dapat dihitung dari perbedaan antara potensial oksidasi keadaan zat warna tereksitasi dengan molekul zat warna CB dari TiO_2 ²⁹ seperti persamaan (4). Nilai ΔG^{inject} dari semua zat warna bernilai negatif dengan nilai yang paling negatif ditunjukkan oleh zat warna AQ4 dengan nilai -2,0019 eV, ini memprediksikan bahwa injeksi elektron berjalan dengan spontan dari molekul zat warna yang tereksitasi ke tepi pita konduksi TiO_2 ²⁹. Dalam kondisi gas nilai ΔG^{reg} yang paling besar ditunjukkan oleh zat warna AQ3 (0,1434 eV), dimana nilai ΔG^{reg} yang lebih besar dapat mendorong regenerasi zat warna dan meningkatkan J_{sc} ⁴³.

4.2.7 Analisis sifat listrik

Efisiensi serapan cahaya dari zat warna dihitung dengan persamaan (3), nilai efisiensi serapan cahaya (LHE) disajikan dalam Tabel 4.10 nilai LHE berkaitan dengan nilai kekuatan osilator (f), secara umum semakin besar nilai kekuatan osilator maka semakin besar kemampuan zat warna dalam menyerap cahaya sehingga akan memperbesar efisiensi DSSC¹⁰. Dari Tabel 4.10 zat warna yang memiliki nilai LHE yang paling besar ditunjukkan oleh zat warna AQ1 dengan nilai 0,56709.

Tabel 4.10. Nilai LHE dan V_{oc} zat warna AQ1-AQ4

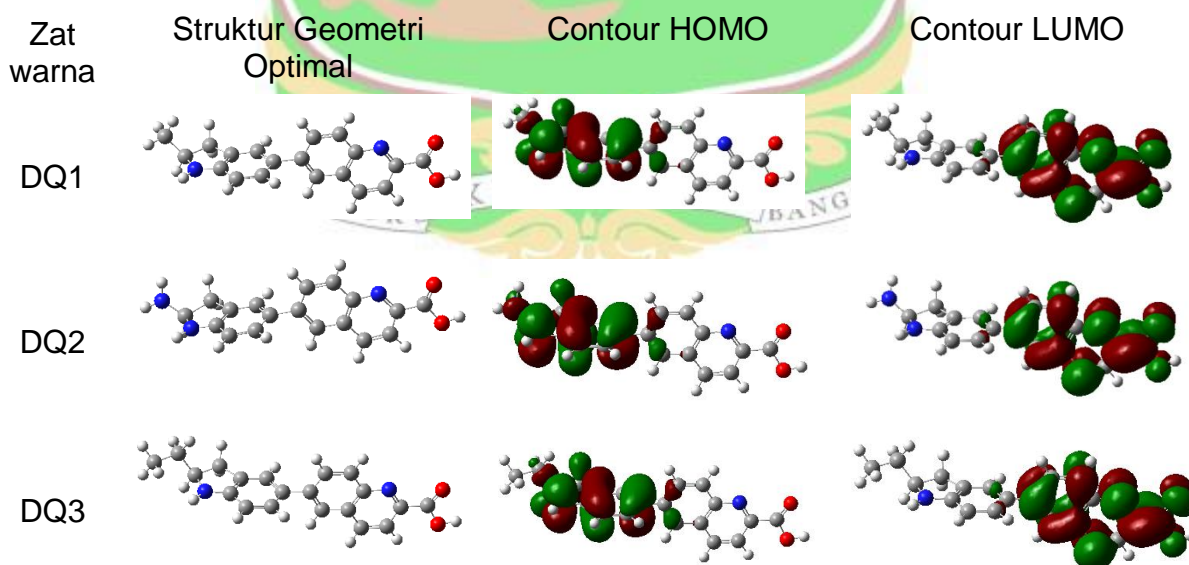
Zat warna	LHE	V_{oc} (eV)
AQ1	0,56709 ; 0,01825; 0,51045	1,8215
AQ2	0,00023; 0,00414; 0,00528	1,4406
AQ3	0,17795; 0,31135; 0,09364	2,0844
AQ4	0,20622; 0,49603; 0,01849	2,4180

Nilai V_{oc} mengukur perbedaan antar kuasi-fermi elektron pada pita konduksi TiO_2 dan potensial redoks elektrolit. Nilai V_{oc} yang tinggi menunjukkan rekombinasi muatan yang lambat. Nilai V_{oc} pada sel fotovoltaik berkaitan dengan nilai energi LUMO dan pita konduksi semikonduktor TiO_2 ⁴⁴. Dari data Tabel 4.10 nilai V_{oc} terbesar ditunjukkan oleh zat warna AQ4 (2,418 eV), nilai efisiensi fotolistrik (η) berbanding lurus dengan nilai tegangan terbuka (V_{oc}) dimana semakin besar nilai V_{oc} maka efisiensi fotolistrik dari DSSC akan semakin besar pula⁴⁴.

Dari data keseluruhan yang telah diperoleh, urutan zat warna yang terbaik untuk variasi akseptor adalah zat warna AQ2>AQ1>AQ3>AQ4. Hal tersebut karena struktur zat warna AQ2 lebih planar dibanding molekul yang lain sehingga transfer elektron dari gugus donor ke akseptor menjadi lebih mudah.

4.3 Variasi Gugus pendorong Elektron

4.3.1 Struktur geometri optimal



Gambar 4.7. Struktur geometri optimal (warna atom: merah = oksigen, biru = nitrogen, abu = karbon, putih = hidrogen, hijau = khlor), *contour* HOMO dan LUMO (warna: hijau = orbital bonding, merah= orbital antibonding) zat warna DQ1-DQ4

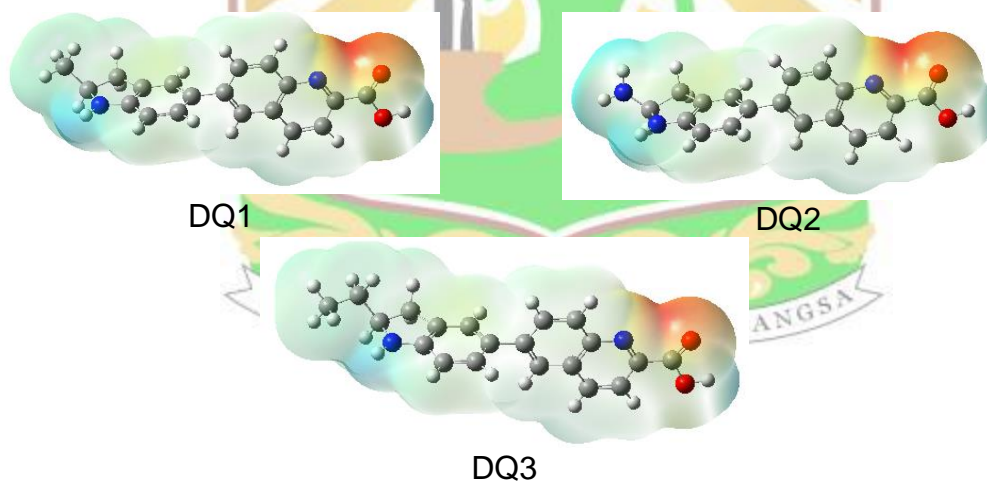
Zat warna yang telah dilakukan variasi rantai donor dan rantai akseptor didapatkan zat warna AQ2 sebagai zat warna terbaik. Zat warna AQ2 dengan rantai donor

indolin ditambahkan gugus pendorong elektron. Tujuan dari penambahan gugus pendorong elektron ini adalah untuk memperpanjang dan mempermudah resonansi elektron π , dimana semakin panjang dan mudah resonansi elektron maka cahaya akan diserap pada panjang gelombang yang lebih besar (*red shift*)⁴⁴. Struktur geometri dan contour HOMO-LUMO diperlihatkan pada Gambar 4.7.

Gambar 4.7 menunjukkan kerapatan pita HOMO berada pada indolin yang menunjukkan bahwa indolin bersifat donor elektron. *contour* HOMO zat warna DQ2 menunjukkan gugus pendorong NH_2 mempunyai kerapatan elektron lebih besar dibandingkan zat warna dengan gugus CH_3 dan C_2H_5 . Hal ini karena atom N pada gugus NH_2 mempunyai pasangan elektron bebas yang dapat didonorkan sehingga sifat donor elektronnya juga lebih kuat.

4.3.2 ESP (*Electrostatik Surface Potential*)

Gambar 4.8 memperlihatkan ESP dari zat warna DQ1-DQ3, dimana daerah berwarna biru menunjukkan gugus tersebut bersifat elektropositif, yang akan mendonorkan dan mendorong elektronnya ke arah yang lebih elektronegatif, yaitu daerah dengan degradasi warna kuning sampai merah. Atom oksigen pada rantai akseptor lebih bersifat elektronegatif dan atom N pada rantai donor elektropositif.



Gambar 4.8. ESP zat warna DQ1-DQ3

4.3.3 Energi frontier dan *bandgap* (ΔE)

Data energi *frontier* zat warna dengan adanya gugus pendorong elektron ditampilkan pada Tabel 4.11. Data Tabel 4.11 memperlihatkan adanya penurunan *bandgap* akibat penambahan gugus pendorong elektron. Zat warna DQ2 memiliki *bandgap* yang paling kecil dari zat warna lainnya, hal ini dipengaruhi oleh penambahan gugus NH_2 . Gugus NH_2 memiliki pasangan elektron bebas yang dapat didonorkan yang

menyebabkan daya dorong elektron lebih kuat dibandingkan sehingga resonansi elektron menjadi lebih mudah dan panjang.

Tabel 4.11. Energi HOMO-LUMO dan *bandgap* zat warna DQ1-DQ3

Zat warna	Gugus pendorong	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
DQ1	CH ₃	-4,9306	-2,2929	2,6384
DQ2	NH ₂	-4,8166	-2,2596	2,5570
DQ3	C ₂ H ₅	-4,9219	-2,2901	2,6318

4.3.4 Sudut dihedral dan panjang ikatan

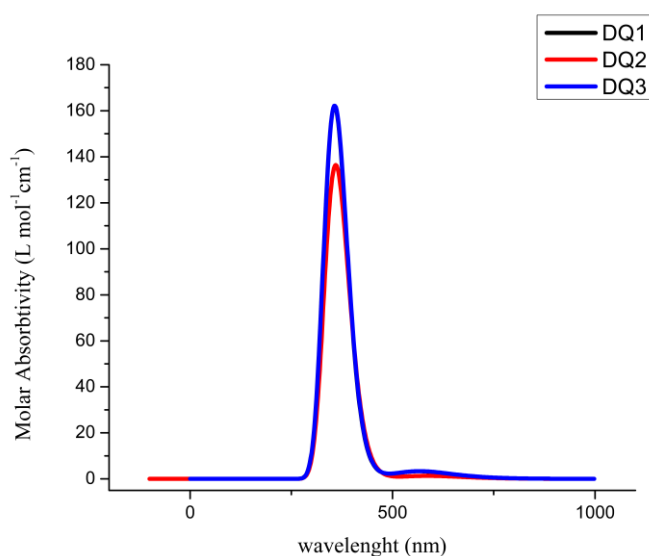
Berdasarkan data Tabel 4.12 semua zat warna memiliki sudut dihedral yang hampir sama yaitu sekitar 120° dan 117° yang berarti semua zat warna tidak planar. Panjang ikatan dari semua zat warna memiliki nilai dibawah panjang ikatan C-C tunggal. Semakin pendek panjang ikatan maka tranfer elektron akan semakin mudah.

Tabel 4.12. Panjang ikatan dan sudut dihedral zat warna DQ1-DQ3

Zat warna	Gugus pendorong	θ_1 (°)	θ_2 (°)	d_1 (Å)	d_2 (Å)
DQ1	CH ₃	120,59236	117,39898	1,494	1,442
DQ2	NH ₂	120,54953	117,41177	1,494	1,442
DQ3	C ₂ H ₅	120,59443	117,40103	1,494	1,442

4.3.5 Spektrum absorpsi

Spektrum absorpsi dari zat warna organik dengan penambahan gugus pendorong (DQ1-DQ3) dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9. Spektrum UV-Vis zat warna DQ1-DQ3

Pada Gambar 4.9 zat warna DQ1 dan DQ3 memiliki spektrum yang sama, dengan serapan maksimum yang hampir sama

Tabel 4.13. Data transisi elektronik zat warna DQ1-DQ3

Zat warna	Keadaan eksitasi	$\lambda_{\text{eksitasi}}$ (nm)	E_{eksitasi} (eV)	Konfigurasi OM (orbital Molekul)		<i>Oscillator Strenght (f)</i>
DQ1	1	565,74	2,1915	H→L	= 99,7 %	0,0001
	2	360,40	3,4401	H →L+1	= 99,62 %	0,0021
	3	353,23	3,5100	H-3→L	= 99,81%	0,0020
DQ2	1	587,56	2,1102	H→L	= 99,72 %	0,0000
	2	368,83	3,3616	H →L+1	= 99,64 %	0,0015
	3	353,11	3,5112	H-4→L	= 99,81 %	0,0020
DQ3	1	567,21	2,1859	H→L	= 99,72 %	0,0001
	2	360,95	3,4350	H →L+1	= 99,62 %	0,0021
	3	353,25	3,5098	H-3→L	= 99,80%	0,0020

Sedangkan zat warna DQ2 memiliki panjang gelombang maksimum yang lebih panjang dibandingkan 2 zat warna lainnya, yang diperlihatkan pada Tabel 4.13. Hal ini dipengaruhi oleh efek batokromik dari gugus NH₂ yang dapat menggeser puncak serapan ke daerah panjang gelombang yang lebih besar. Energi eksitasi berbanding terbalik dengan panjang gelombang, semakin panjang panjang gelombang, maka semakin kecil energi eksitasi. Semua transisi adalah transisi mayor yaitu H→L, H →L+1, H-3→L, H-4→L.

4.3.6 Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg}

Tabel 4.14. Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg} zat warna DQ1-DQ3

Zat warna	Momen Dipol (D)	ΔG^{inject} (eV)	ΔG^{reg} (eV)
DQ1	33,359970	-1,2609	0,1306
DQ2	34,320837	-1,2936	0,0166
DQ3	33,965414	-1,264	0,1219

Berdasarkan Tabel 4.14 nilai momen dipol yang terbesar ditunjukkan oleh zat warna DQ2, hal ini disebabkan oleh gugus NH₂ yang lebih polar dari gugus CH₃ dan C₂H₃. Nilai ΔG^{inject} dari zat warna DQ1-DQ3 menunjukkan bahwa transfer elektron dari zat warna ke semikonduktor TiO₂ berlangsung spontan, karena bernilai negatif. Nilai ΔG^{reg} yang paling efektif adalah zat warna DQ1 dengan nilai 0,1306 eV.

4.3.7 Analisis sifat listrik

Pada Tabel 4.15 dapat dilihat nilai LHE dan nilai V_{oc} dari semua zat warna. Nilai LHE zat warna haruslah setinggi mungkin untuk memaksimalkan respons arus foto. Nilai

LHE dipengaruhi oleh nilai *oscillator strength* (f), dimana semakin tinggi nilai *oscillator strength* maka nilai LHE akan semakin tinggi pula⁴⁵. Nilai V_{oc} yang besar dikaitkan dengan efisiensi konversi arus foto yang lebih baik untuk DSSC. Semakin besar nilai V_{oc} maka semakin baik efisiensi konversi arus untuk DSSC, nilai V_{oc} terbesar ditunjukkan oleh zat warna DQ2 dengan nilai 1,7404 eV.

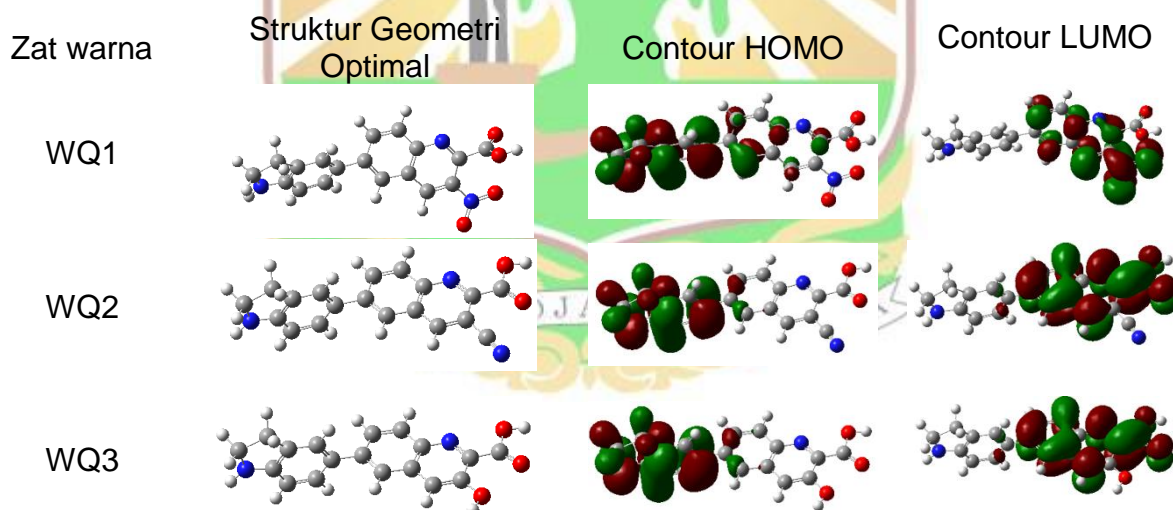
Tabel 4.15. Nilai LHE dan V_{oc} zat warna DQ1-DQ3

Zat warna	LHE	V_{oc} (eV)
DQ1	0,00023; 0,00482; 0,00459	1,7078
DQ2	0,00000; 0,00345; 0,00459	1,7404
DQ3	0,00023; 0,00482; 0,00459	1,7099

Secara keseluruhan berdasarkan data-data diatas maka zat warna DQ2 menghasilkan efisiensi daya listrik yang lebih baik untuk DSSC. Hal tersebut karena gugus NH_2 memiliki pasangan elektron bebas yang dapat didonorkan sehingga sifat dorongan dari gugus NH_2 lebih kuat dibanding gugus pendorong yang lain. Sehingga resonansi elektron π menjadi lebih mudah dari rantai donor ke akseptor.

4.4 Variasi Gugus penarik Elektron

4.4.1 Struktur geometri optimal



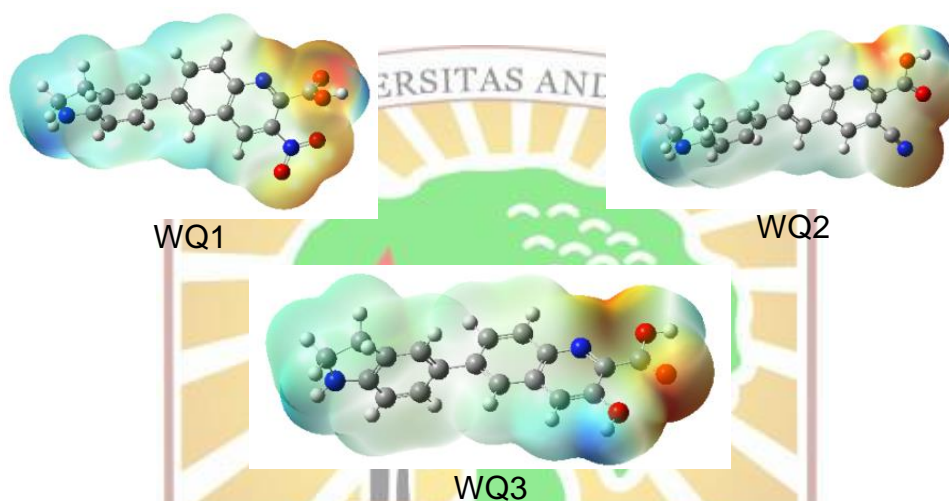
Gambar 4.10. Struktur geometri optimal (warna atom: merah = oksigen, biru = nitrogen, abu = karbon, putih = hidrogen, hijau = khlor), *contour* HOMO dan LUMO (warna: hijau = orbital bonding, merah= orbital antibonding) zat warna WQ1-WQ3.

Pada Gambar 4.10 terlihat *contour* HOMO terlokalisasi pada gugus donor, terutama pada atom N dan ikatan. sedangkan *contour* LUMO terlokalisasi pada gugus akseptor dan jembatan- π , terutama pada atom. Kerapatan elektron dengan penambahan gugus penarik elektron NO_2 lebih banyak dibandingkan dengan gugus lainnya, yang berarti bahwa gugus NO_2 lebih bersifat penarik elektron dibandingkan

dengan gugus CN⁻ dan OH. *Contour* HOMO-LUMO menunjukkan transfer elektron terkuat terjadi dari rantai donor ke rantai π konjugasi.

4.4.2 ESP (*Electrostatik Surface Potential*)

Gambar 4.11 memperlihatkan ESP dari zat warna WQ1-WQ3, dimana daerah berwarna biru menunjukkan gugus tersebut bersifat elektropositif, yang akan mendonorkan dan mendorong elektronnya ke arah yang lebih elektronegatif, yaitu daerah dengan degradasi warna kuning sampai merah. Rantai akseptor lebih bersifat elektronegatif yang menunjukkan sifat tarikan elektron yang kuat. Rantai donor lebih bersifat elektropositif yang menunjukkan sifat dorongan elektron yang kuat.



Gambar 4.11. ESP zat warna WQ1-WQ3

4.4.3 Energi frontier dan *bandgap* (ΔE)

Pada Tabel 4.16 nilai *bandgap* yang paling kecil ditunjukkan oleh zat warna WQ1 (NO_2) dengan nilai 1,6653 eV. Hal ini disebabkan oleh gugus NO_2 memiliki atom-atom yang bersifat elektronegatif dibandingkan dengan OH dan CN. Sehingga NO_2 lebih kuat menarik elektron ke arahnya, yang menyebabkan resonansi elektron lebih mudah.

Tabel 4.16. Energi HOMO-LUMO dan *bandgap* zat warna WQ1-WQ4

Zat warna	Gugus penarik	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
WQ1	- NO_2	-5,2185	-3,5532	1,6653
WQ2	-CN	-5,1263	-2,7301	2,3962
WQ3	-OH	-4,9602	-2,3140	2,6462

4.4.4 Sudut dihedral dan panjang ikatan

Pada Tabel 4.27 terdapat nilai-nilai sudut dihedral dan panjang ikatan dari zat warna WQ1-WQ3, dimana semua zat warna mempunyai sudut dihedral yang hampir sama

yaitu sekitar 120° untuk θ_1 , panjang ikatan dari semua zat warna lebih kecil dari panjang ikatan C-C tunggal ($1,54 \text{ \AA}$).

Tabel 4.17. Panjang ikatan dan sudut dihedral zat warna WQ1-WQ3

Zat warna	Gugus penarik	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
WQ1	-NO ₂	120,36143	114,61008	1,491	1,505
WQ2	-CN	120,50943	119,00585	1,496	1,443
WQ3	-OH	120,59269	117,94995	1,494	1,445

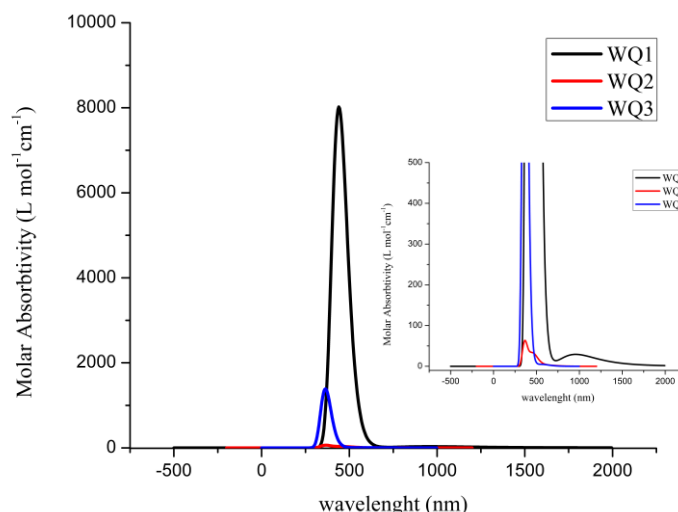
4.4.5 Spektrum absorpsi

Data Tabel 4.18 zat warna yang memiliki serapan terbesar yaitu zat warna WQ1 dengan serapan maksimum pada panjang gelombang 956,80 nm dengan energi eksitasi 1,2958 eV. Serapan ini berasal dari transisi mayor H→L, H-1→L, H→L+1, H-3→L, H-4→L dan transisi minor H-2→L, H→L+1, H-3→L, H-1→L, H-3→L+1.

Tabel 4.18. Data transisi elektronik zat warna WQ1-WQ3

Zat warna	Keadaan eksitasi	$\lambda_{\text{eksitasi}}$ (nm)	E_{eksitasi} (eV)	Konfigurasi OM (orbital Molekul)	Oscillator Strength (f)
WQ1	1	956,80	1,2958	H→L = 99,87 %	0,0007
				H-3→L = 50,50 %	
	2	441,51	2,8082	H-2→L = 29,04 %	0,0009
				H-1→L = 74,35 %	
				H→L+1 = 28,61 %	
				H-3→L = 19,64 %	
3	440,45	2,8149	H-1→L = 20,02 %	0,1972	
			H→L+1 = 95,14 %		
			H-3→L+1 = 14,88 %		
WQ2	1	635,31	1,9516	H→L = 99,65 %	0,0001
	2	463,63	2,6742	H→L+1 = 99,69 %	0,0008
	3	364,77	3,3990	H-3→L = 98,70 %	0,0015
WQ3	1	565,82	2,1912	H→L = 99,74 %	0,0001
	2	368,63	3,3634	H-4→L = 98,54 %	0,0014
	3	363,53	3,4106	H-3→L+1 = 14,88 %	0,0328
				H-1→L = 97,03 %	

Pada Gambar 4.12 spektrum UV-Vis dari zat warna WQ1 memiliki absortivitas molar yang lebih tinggi dibandingkan dengan zat warna lain yang dipengaruhi oleh transfer muatan intramolekuler, dimana NO₂ lebih mudah menarik elektron kearah dirinya karena memiliki atom-atom elektronegatif yang lebih banyak⁴⁵.



Gambar 4.12. Spektrum UV-Vis zat warna WQ1-WQ3

4.4.6 Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg}

Tabel 4.19. Momen dipol, ΔG^{inject} dan ΔG^{reg} zat warna WQ1-WQ3

Zat warna	Momen Dipol (D)	ΔG^{inj} (eV)	ΔG^{reg} (eV)
WQ1	36,387578	-0,0773	0,4185
WQ2	36,295410	-0,8253	0,3263
WQ3	34,129092	-1,2310	0,1602

Nilai momen dipol berkaitan dengan polarisasi suatu molekul, dimana zat warna yang lebih terkonjugasi memiliki polarisasi yang lebih besar⁴⁶. Zat warna WQ1 memiliki nilai momen dipol yang lebih besar dibandingkan dengan 2 zat warna lainnya, karena zat warna WQ1 memiliki banyak atom-atom yang lebih elektronegatif sehingga terjadi perbedaan yang cukup besar antara kutub positif dan negatif. Zat warna yang efisien memiliki nilai ΔG^{inj} yang tidak terlalu negatif dan nilai ΔG^{reg} yang tidak terlalu positif¹⁵. Dari data Tabel 4.19 semua zat warna WQ1-WQ3 memiliki nilai ΔG^{inject} negatif dan nilai ΔG^{reg} yang positif, yang menunjukkan bahwa pita energi zat warna keadaan tereksitasi (LUMO) terletak di atas pita konduksi TiO_2 dan pita energi zat warna keadaan dasar (HOMO) terletak di bawah pasangan redoks elektrolit. Hal ini menunjukkan bahwa zat warna secara spontan menginjeksikan elektron selama foto-eksitasi¹⁵.

4.4.7 Analisis sifat listrik

Salah satu parameter intensitas serapan spektrum adalah LHE, yang mana ditentukan oleh kekuatan osilator dari zat warna. Semakin besar nilai LHE maka

semakin besar efisiensi foto sensitizer. Nilai LHE dipengaruhi oleh struktur zat warna yang terkonjugasi sehingga serapan bergeser ke arah *red-shift*⁴⁷.

Tabel 4.20. Nilai LHE dan V_{oc} zat warna WQ1-WQ3

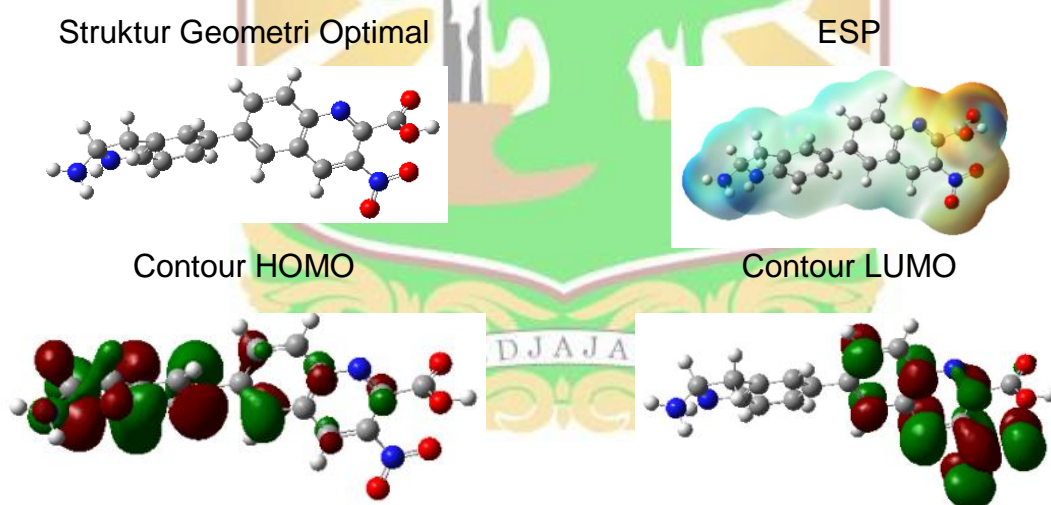
Zat warna	LHE	V_{oc} (eV)
WQ1	0,0016; 0.0021; 0.3650	0,4468
WQ2	0,0002; 0.0018; 0.0034	1,2699
WQ3	0,0002; 0.0032; 0.0727	1,6860

Data keseluruhan menunjukkan zat warna WQ2 memiliki efisiensi yang lebih baik karena adanya gugus $-NO_2$ yang memiliki atom elektronegatif yang lebih banyak sehingga sifat penarik elektron yang lebih kuat dibanding gugus lainnya. Akibatnya resonansi elektron π dalam molekul zat warna menjadi lebih cepat dan mudah.

4.4.8 Kombinasi gugus penarik dan pendorong elektron terbaik

1. Struktur geometri optimal, *contour* HOMO-LUMO dan ESP

Struktur optimal dan ESP zat warna AQ2 dengan penambahan gugus penarik dan pendorong elektron yang disimbolkan dengan DWQ diperlihatkan pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13. Struktur geometri optimal (warna atom: merah = oksigen, biru = nitrogen, abu = karbon, putih = hidrogen, hijau = khlor), *contour* HOMO dan LUMO (warna: hijau = orbital bonding, merah= orbital antibonding) dan ESP zat warna DWQ.

Pada Gambar 4.13 diperlihatkan *Contour* HOMO dan LUMO beserta ESP dari zat warna DWQ (*6-(2-aminoindolin-5-yl)-3-nitroquinoline-2-carboxylic acid*) dengan gugus pendorong NH_2 dan gugus penarik NO_2 . Kerapatan pada pita HOMO terdapat pada rantai donor dan gugus pendorong NH_2 sedangkan kerapatan pita LUMO pada jembatan π , rantai akseptor dan gugus penarik elektron. Dilihat dari gambar ESP gugus pendorong berwarna biru yang mengindikasikan bahwa gugus tersebut

bersifat pendorong elektron dan gugus penarik berwarna merah, yang menandakan bahwa gugus tersebut bersifat penarik elektron.

2. Perhitungan parameter

Kombinasi gugus penarik dan gugus pendorong elektron memperkecil *bandgap* dari zat warna DWQ. Dibandingkan dengan hanya penambahan gugus pendorong atau penarik saja, *bandgap* zat warna DWQ jauh lebih kecil. Hal ini disebabkan oleh sifat dorongan dari gugus NH₂ dan tarikan dari gugus NO₂ sangat kuat, sehingga resonansi elektron sangat mudah terjadi.

Dari Tabel 4.21 diperlihatkan sudut dihedral dan panjang ikatan zat warna DWQ. Zat warna DWQ diperlihatkan kurang planar, karena nilai sudut dihedralnya 120° dan 114°. sedangkan panjang ikatan dari zat warna DWQ lebih pendek dari panjang ikatan C-C (1,54 Å). Semakin pendek panjang ikatan, maka tranfer elektron akan semakin mudah³³.

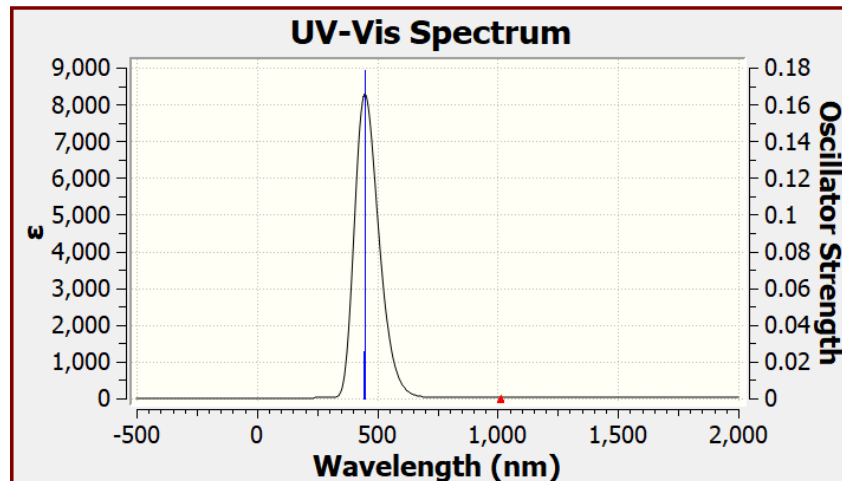
Tabel 4.21. Perhitungan parameter zat warna DWQ

Parameter	Nilai
E_{HOMO} (eV)	-5,1099
E_{LUMO} (eV)	-3,5162
ΔE (eV)	1,5937
θ_1 (°)	120,30396
θ_2 (°)	114,61587
d_1 (Å)	1,493
d_2 (Å)	1,505
Momen Dipol (D)	37,657622
ΔG^{inject} (eV)	-0,1148
ΔG^{reg} (eV)	0,3099
LHE	0.0016; 0.3370; 0.0579
V_{oc} (eV)	0,4838

3. Spektrum Absorpsi

Spektrum absorpsi dan data transisi elektronik zat warna DWQ ditunjukkan oleh Gambar 4.14 dan Tabel 4.22. Dari Gambar 4.14 terlihat satu puncak spektrum pada

panjang gelombang 400 nm yang menandakan pada panjang gelombang tersebut banyak cahaya yang diserap oleh zat warna¹⁰.



Gambar 4.14. Spektrum UV-Vis zat warna DWQ

Dari data Tabel 4.22 dengan kombinasi gugus pendorong dan penarik elektron dapat memperbesar serapan panjang gelombang zat warna. Serapan panjang gelombang maksimum zat warna DWQ dapat mencapai *infra red* (IR) yaitu 1012,37 nm dan memiliki energi eksitasi sebesar 1,2247 eV. pada transisi elektronik dapat dilihat transisi mayor pada pita H→L dan H→L+1, dan transisi minor pada H-2→L, H-4→L, dan H-3→L.

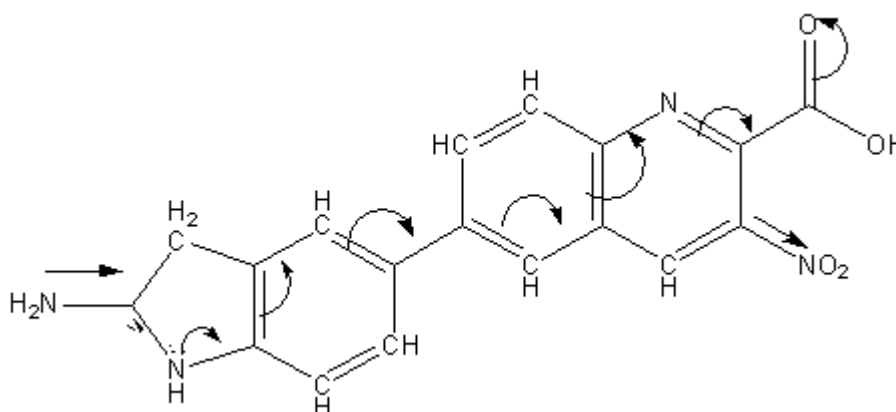
Tabel 4.22. Data transisi elektronik zat warna DWQ

Zat warna	Keadaan eksitasi	$\lambda_{\text{eksitasi}}$ (nm)	E_{eksitasi} (eV)	Konfigurasi OM (orbital Molekul)	<i>Oscillator Strenght</i> (f)
DWQ	1	1012,37	1,2247	H→L = 99,88 %	0,0007
	2	449,85	2,7561	H→L+1 = 99,04 %	0,1785
	3	443,09	2,7982	H-4→L = 49,55 %	0,0259
				H-3→L = 40,48 %	
				H-2→L = 63,00 %	
				H-1→L = 40,82 %	

Penambahan gugus penarik dan pendorong elektron mampu menurunkan nilai ΔE . Dibandingkan dengan penelitian lain penelitian ini memiliki *bandgap* yang lebih kecil, dimana pada penelitian yang ditulis oleh Arslan yang meneliti zat warna kuinolin tipe D-A- π -A memiliki *bandgap* pada rentang 2,232 – 2,449 eV⁶. Dapat dikatakan bahwa zat warna DWQ adalah zat warna yang memiliki efisiensi yang paling baik untuk sensitizer pada DSSC karena mampu menyerap cahaya sampai sinar IR.

4.4.9 Resonansi elektron pada zat warna DWQ

Berdasarkan *contour* HOMO/LUMO dan ESP maka dapat diprediksi resonansi elektron π pada zat warna DWQ. Pada *contour* HOMO kerapatan elektron terdistribusi pada atom N dan ikatan, dan pada ESP atom N bersifat elektropositif, hal tersebut menunjukkan atom N pada rantai donor bersifat pendorong/donor elektron. Pada *contour* LUMO kerapatan elektron terdistribusi pada rantai π konjugasi dan atom serta ESP menunjukkan rantai akseptor bersifat elektronegatif yang menunjukkan sifat tarikan elektron yang kuat. Oleh karena itu dapat diprediksi resonansi elektron π seperti terlihat pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15. Resonansi elektron π pada zat warna DWQ

