

STUDI KOMPUTASI SENYAWA DOPAMIN DAN DOPAMIN-Ti(OH)₂ UNTUK APLIKASI SEL SURYA TERSENSITASI ZAT WARNA

Soni Setiadji*, Atthar Luqman Ivansyah, Bio Insan Akbar

Abstrak

Penelitian ini memprediksi sifat elektronik (diagram energi HOMO/LUMO, spektrum UV-Vis, dan rapat orbital HOMO/LUMO) dari senyawa zat warna organik dopamin dan sistem dopamin-Ti(OH)₂. Perhitungan komputasi dari sistem dopamin-Ti(OH)₂[1], yang memodelkan interaksi senyawa zat warna dengan unit TiO₂ paling sederhana dilakukan untuk memprediksi pengaruh zat warna tersebut supaya dapat diaplikasikan dalam sel surya tersensitasi zat warna. Sel surya tersensitasi zat warna merupakan salah satu generasi sel surya yang banyak diteliti sampai saat ini. Sel surya ini menggunakan zat warna sebagai sensitizer dan menjadi sangat menarik untuk dikembangkan karena membutuhkan biaya produksi yang murah namun mampu menghasilkan kinerja yang cukup baik. Dalam penelitian ini perhitungan komputasi dilakukan menggunakan perangkat lunak Firefly dan Gaussian 03W, metoda DFT (teori fungsi rapat) dan TDDFT (teori fungsi rapat fungsi waktu), B3LYP/6-31G(d,p) untuk semua atom. Spektrum UV-Vis senyawa dopamin hasil perhitungan komputasi memberikan serapan cahaya pada panjang gelombang 180,36 nm (firefly) dan 183,02 (Gaussian 03W) dengan kekuatan osilator 0,642 (firefly) dan 0,627 (Gaussian 03W). Sedangkan interaksi dopamin-Ti(OH)₂ memberikan serapan cahaya pada panjang gelombang yang sedikit lebih besar hingga 181,84 nm dengan kekuatan osilator hampir tetap yaitu 0,650 (firefly), dan bergeser lebih kecil menjadi 181,71 nm dengan kekuatan osilator hampir tetap yaitu 0,675 (gaussian 03W). Diagram energi HOMO/LUMO untuk dopamin dan dopamin-Ti(OH)₂ memberikan band gap masing-masing sebesar 0,209 eV dan 0,124 eV.

Kata-kata kunci: dopamin, dye sensitizer solar cells, organic dye, TiO₂ cluster, TDDFT

Pendahuluan

Energi listrik merupakan energi primer, yang saat ini keberadaannya belum dapat digantikan oleh energi yang lain. Di Indonesia, kebutuhan energi listrik masih banyak dihasilkan

oleh pembangkit listrik berbahan bakar fosil seperti minyak bumi, batu bara, dan lain-lain. Penggunaan bahan bakar fosil tersebut berpotensi menyebabkan masalah baru dalam lingkungan, yaitu pencemaran lingkungan dan memicu pemanasan global. Selain itu, di wilayah

Indonesia masih banyak daerah yang belum mendapat pasokan listrik. Tercatat baru sekitar 65% wilayah Indonesia yang sudah mendapatkan pasokan listrik, dan sisanya masih menggunakan energi alam.[8]

Dengan demikian, diperlukan suatu solusi yang efektif dan efisien baik secara aspek lingkungan maupun aspek ekologi yang dapat memberikan nilai positif bagi kelestarian lingkungan tanpa menyebabkan kerusakan di muka bumi ini. Sel surya cocok dikembangkan di Indonesia karena Indonesia merupakan negara yang memiliki iklim tropis dengan durasi penyinaran matahari yang cukup sepanjang tahunnya. Sel surya tersensitasi zat warna (*Dye Sensitized Solar Cell*, disingkat DSSC) merupakan salah satu pengembangan sel surya yang telah banyak diteliti sejak tahun 1991. Saat ini, sel surya tersensitasi zat warna

merupakan sel surya yang paling efisien dan paling stabil.[2,3,4,9]

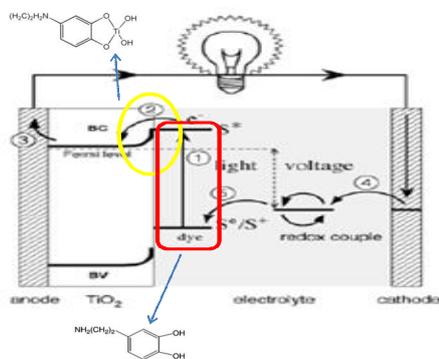
Dalam perkembangannya, sel surya mengalami banyak perubahan untuk mendapatkan sel surya dengan kinerja yang lebih baik. Generasi pertama dari sel surya adalah sel surya yang menggunakan bahan silikon (Si). Pada sel surya yang menggunakan silikon, efisiensi yang dihasilkan sel surya tersebut berkisar 20%. Kelemahan dari sel surya generasi pertama ini adalah bahan silikon yang digunakan relatif sulit untuk didapatkan, sehingga produksi sel surya generasi pertama tidak ekonomis karena ketersediaan silikon di alam relatif sedikit. Pada sel surya generasi kedua, digunakan polimer semikonduktor. Kelemahan dari sel surya generasi kedua ini adalah proses produksinya memerlukan teknologi yang relatif canggih dan biaya produksi yang relatif tinggi. [3,5,9]

Mempertimbangkan adanya kelemahan pada sel surya generasi pertama dan kedua, maka dikembangkan DSSC yang memiliki beberapa keunggulan jika dibandingkan dengan sel surya generasi pertama dan generasi kedua. DSSC merupakan sel surya generasi ketiga, pengembangan dari sel surya generasi pertama dan generasi kedua. Kinerja DSSC salah satunya sangat dipengaruhi oleh sensitifitas zat warna yang digunakan. Sensitifitas zat warna tersebut mempengaruhi sifat optik dan elektrokimia pada DSSC, seperti spektrum absorpsi, dan sifat redoks. Kelebihan dari DSSC dibandingkan kedua sel surya yang dikembangkan sebelumnya adalah biaya produksi yang lebih murah. Kelemahan yang dimiliki oleh DSSC pada saat ini adalah efisiensi yang dicapai relatif kecil dibandingkan sel surya generasi pertama dan generasi kedua. Efisiensi yang kecil ini, salah satunya disebabkan oleh sensitifitas zat

warna yang digunakan, dimana sampai saat ini terus dilakukan penemuan zat warna organik yang lebih baik untuk diaplikasikan pada DSSC.[9]

Creutz et al berhasil mengkarakterisasi ikatan turunan katekol (4-metil katekol, 4-t-butil katekol, dan dopamin) ke TiO_2 berukuran 1 nm dan 4,7 nm menggunakan Spektroskopi UV-Vis.[6] Namun, dalam penelitian tersebut tidak dijelaskan secara lengkap hal-hal yang menjelaskan sifat optik dan elektrokimia dari senyawa tersebut. Pada penelitian ini akan dilakukan studi komputasi untuk mengevaluasi sifat elektronik senyawa dopamin, serta senyawa dopamin yang terikat TiO_2 cluster yang tidak diperoleh secara eksperimen. Diharapkan hasil studi komputasi dilakukan pada penelitian ini dapat melengkapi hasil eksperimen Creutz et al.

Pada penelitian ini akan ditentukan perbedaan pita energi HOMO/LUMO dan spektrum serapan UV-Vis dari senyawa dopamin, serta senyawa dopamin yang terikat pada senyawa TiO_2 cluster dengan menggunakan metode teori fungsi rapatan (DFT), dan metode teori fungsi rapatan bergantung waktu (TDDFT). Perhitungan komputasi dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak Firefly dan Gaussian 03.

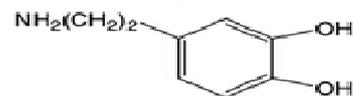


Eksperimen

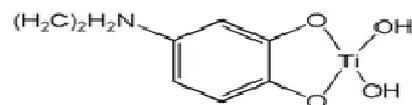
Struktur senyawa hipotesis yang dihitung diberikan pada gambar 1. Dalam penelitian ini perhitungan dilakukan dalam beberapa tahap dengan menggunakan metoda B3LYP dan basis

set 6-31G (d,p).[7] Koordinat senyawa yang akan dihitung dioptimasi menggunakan perangkat lunak Firefly dan Gaussian 03W.

Perhitungan pertama merupakan perhitungan dengan menggunakan metode DFT, dan output yang dihasilkan akan diolah lebih lanjut dengan perangkat lunak yang sama dengan menggunakan metode TDDFT. Untuk perhitungan DFT, dilakukan optimasi geometri, sedangkan untuk perhitungan TDDFT hanya menggunakan perhitungan satu titik. Dari hasil perhitungan TDDFT tersebut dapat diketahui spektrum UV-Vis dan perbedaan pita energi HOMO – LUMO dari masing-masing senyawa.



(a)



(b)

Gambar 1. Struktur (a) senyawa dopamin dan (b) sistem dopamin-Ti(OH)₂.

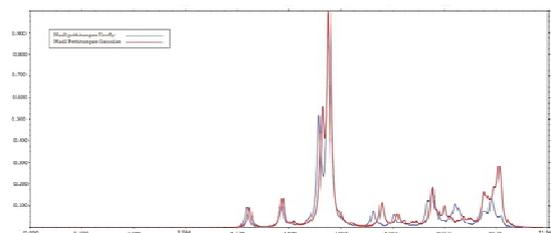
Hasil dan diskusi

Dari hasil perhitungan masing-masing perangkat lunak, didapatkan dua jenis kurva spektrum UV-Vis. Dari masing-masing kurva spektrum, terdapat beberapa perbedaan. Perbedaan tersebut diakibatkan oleh perbedaan akurasi hasil optimasi perangkat lunak yang digunakan, selain itu perbedaan ini dapat diakibatkan juga oleh batas toleransi yang dimiliki oleh perangkat lunak perhitungan. Namun jika dilihat dari pola spektrum UV-Visnya, kedua spektrum tersebut tidak terlalu berbeda.

Kekuatan osilator akan sebanding dengan intensitas spektrum yang menjelaskan besarnya probabilitas elektron yang tereksitasi. Gambar 2 memperlihatkan spektrum UV-Vis dari senyawa dopamin hasil perhitungan

komputasi menggunakan perangkat lunak Gaussian 03W dan Firefly.

Dalam senyawa dopamin, terdapat beberapa puncak dengan intensitas yang berbeda-beda. Puncak paling tinggi dihasilkan pada energi 6,884 eV (180,36 nm) dengan kekuatan osilator sebesar 0,642, dimana puncak paling tinggi ini dihasilkan oleh eksitasi elektron dari H-2→L+1 sebanyak 16%, H-1→L+1 sebanyak 56%, dan H→L sebanyak 16%. Selain itu, puncak tertinggi ini juga dihasilkan dari kontribusi minor dari eksitasi



Gambar 2. Spektrum UV-Vis dopamin hasil perhitungan komputasi.

elektron H-3→L sebanyak 2%, H-2→L sebanyak 2%, dan H-1→L sebanyak 4%. Dalam hal ini yang menjadi pertimbangan adalah kekuatan osilator yang setara dengan kekuatan

penyerapan cahaya oleh senyawa zat warna dopamin, dimana menjelaskan peluang transisi elektronik elektron dari pita energi HOMO ke LUMO (kekuatan osilator bernilai 1). Puncak tertinggi kedua dihasilkan pada energi 6,663 eV dengan kekuatan osilator sebesar 0,311, dimana pada puncak paling tinggi ini dihasilkan dari eksitasi elektron dari H-2→L sebanyak 12%, H-1→L sebanyak 49%, dan H→L+1 sebanyak 26%. Puncak tertinggi ketiga dihasilkan pada energi 9,289 eV dengan kekuatan osilator sebesar 0,093, dimana pada puncak paling tinggi ini dihasilkan dari eksitasi elektron dari H-2→L+7 sebesar 15%, H-2→L+8 sebesar 26%, dan H-1→L+8 sebesar 19%. Tabel 1 memperlihatkan probabilitas eksitasi elektron secara lengkap pada molekul zat warna dopamin hasil perhitungan TDDFT menggunakan perangkat lunak Firefly.

Tabel 1. Probabilitas eksitasi elektron senyawa dopamin hasil perhitungan

Firefly (Keterangan : H = HOMO, L = LUMO)

Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Utama
0,642	6,884	H-2→L+1 (16%), H-1→L+1 (56%), H→L (16%)
0,311	6,66	H-2→L (12%), H-1→L (49%), H→L+1 (26%)
0,093	9,289	H-2→L+7 (15%), H-2→L+8 (26%), H-1→L+8 (19%)
0,067	5,790	H-1→L (25%), H→L+1 (68%)
0,061	5,002	H-1→L+1 (16%), H→L (77%)
0,049	9,173	H-7→L (80%)
0,046	7,917	H-3→L (95%)
0,043	10,629	H-5→L+3 (33%), H-4→L+3 (17%), H→L+14 (23%), H→L+15 (12%)
0,033	8,397	H-3→L+1 (71%), H→L+8 (13%)
0,031	9,815	H-7→L+1 (25%), H-5→L+2 (21%), H-4→L+2 (22%), H-2→L+9 (16%)

Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Minor
0,642	6,884	H-3→L (2%), H-2→L (2%), H-1→L (4%)
0,311	6,66	H-2→L+1 (7%)
0,093	9,289	H-8→L (8%), H-7→L (4%), H-6→L (2%), H-6→L+1 (4%), H-2→L+5 (6%), H-2→L+6 (4%), H-2→L+10 (2%), H-1→L+6 (2%), H→L+9 (2%)
0,067	5,790	H-2→L (3%),

0,061	5,002	H→L (3%) H-2→L+1 (3%), HOMO→L+1 (2%)
0,049	9,173	H-8→L (2%), H-1→L+7 (2%), H-1→L+8 (6%), H→L+9 (3%), H→L+10 (2%)
0,046	7,917	
0,043	10,629	H-6→L+3 (3%), H→L+13 (3%)
0,033	8,397	H-2→L+4 (4%), H→L+7 (3%)
0,031	9,815	-8→L+1 (2%), H-2→L+11 (2%)

Hasil dari perhitungan perangkat lunak Gaussian 03W dengan menggunakan metoda TDDFT memberikan sedikit perbedaan dibandingkan hasil perhitungan menggunakan perangkat lunak Firefly, namun tidak terlalu signifikan. Puncak paling tinggi sama-sama dihasilkan pada energi 6,784 eV dengan kekuatan osilator sebesar 0,628, dimana puncak tertinggi ini dihasilkan oleh eksitasi elektron dari H-2→L+1 sebanyak 26%, H-1→L+1 sebanyak 35%, dan oleh eksitasi elektron dari H→L sebanyak 11%. Selain itu, puncak tertinggi ini juga dihasilkan oleh kontribusi minor eksitasi elektron dari H-3→L sebanyak

3%. Puncak tertinggi kedua dihasilkan pada energi 6,632 eV dengan kekuatan osilator sebesar 0,305, dimana pada puncak tertinggi ini dihasilkan oleh eksitasi elektron dari H-2→L sebanyak 25%, eksitasi elektron dari orbital H-1→L sebanyak 33%, dan eksitasi elektron dari orbital H→L+1 sebanyak 14%. Puncak tertinggi ketiga sama-sama dihasilkan oleh eksitasi elektron dari H-7→L sebanyak 87%. Selain itu, puncak tertinggi ketiga ini dihasilkan dari kontribusi minor eksitasi elektron dari H-8→L sebanyak 3%. Energi yang dihasilkan pada puncak tertinggi ketiga ini sebesar 9,119 eV, dengan kekuatan osilator sebesar 0,109. Tabel 2 memperlihatkan prediksi eksitasi elektron dari molekul zat warna dopamin hasil perhitungan TDDFT dengan menggunakan perangkat lunak Gaussian 03W.

Seperti yang terlihat pada tabel hasil perhitungan senyawa dopamin, pada senyawa zat warna dopamin eksitasi

elektron berasal dari eksitasi H-2 ke L+1, H-1 ke L+1 dan H ke L, akan tetapi memiliki kekuatan osilator yang kecil. (Tabel 1 dan Tabel 2). Nilai-nilai eksitasi tersebut berkorelasi dengan hasil penelitian sebelumnya yang telah dilakukan

Tabel 2. Probabilitas Eksitasi Elektron Senyawa dopamin Hasil Perhitungan Gaussian 03W (Keterangan : H = HOMO, L = LUMO)

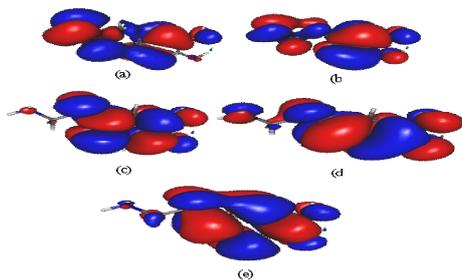
Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Utama
0,627	6,784	H-2→L+1 (26%), H-1→L+1 (35%), H→L (11%)
0,305	6,632	H-2→L (25%), H-1→L (33%), H→L+1(14%)
0,109	9,119	H-7→L (87%)
0,098	10,653	H-6→L+3 (12%), H-5→L+3 (24%), H-4→L+4 (32%)
0,085	5,725	H-1→L (14%), H→L+1 (66%)
0,078	10,297	H-5→L+2 (34%), H-4→L+3 (11%), H-2→L+10 (11%), H-1→L+10 (24%)
0,068	7,980	H-3→L (84%)
0,058	4,978	H-1→L+1 (15%), H→L (73%)
0,052	9,410	H-2→L+8 (33%), H-1→L+8 (40%)
0,047	10,530	H-6→L+2 (16%), H-5→L+3 (27%)

Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Minor
0,627	6,784	H-3→L (3%)
0,305	6,632	
0,109	9,119	H-8→L (3%)
0,098	10,653	H-6→L+2 (8%), H-4→L+3 (3%), H-2→L+11 (4%), H-1→L+11 (3%)
0,085	5,725	H-2→L (7%)
0,078	10,297	H-7→L+2 (3%), H-3→L+5 (2%)
0,068	7,980	
0,058	4,978	H-2→L+1 (9%) H-3→L+2 (3%), H-2→L+6 (6%),
0,052	9,410	H-2→L+7 (3%), H-1→L+6 (3%), H→L+10 (2%)

sebelumnya oleh Sanchez et al namun dengan fungsi berbeda.^[7] Orbital H-2, H-1, dan H berasal dari orbital π (ϕ) pada seluruh gugus hidroksil. Elektron bebas pada gugus hidroksil memiliki kontribusi yang sangat tinggi pada orbital ini. Sementara itu, elektron bebas dari gugus hidroksil kemudian terdistribusi ke seluruh cincin molekul.

Diagram penyebaran elektron dominan pada perhitungan senyawa dopamin dengan menggunakan dua perangkat lunak perhitungan komputasi

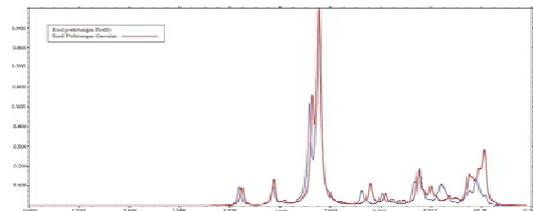
menghasilkan data yang sama persis, diagram penyebaran elektron dapat dilihat di Gambar 3. Hal ini dikarenakan dalam perhitungan tersebut menggunakan metoda dan basis set yang sama. Perbedaan hanya dihasilkan pada persentase dari masing-masing kontribusi elektron, hal ini dikarenakan perbedaan tingkat akurasi yang dimiliki oleh perangkat lunak perhitungan yang digunakan.



Gambar 3. Diagram Penyebaran Elektron Hasil Perhitungan Komputasi Senyawa Dopamin (a) pada orbital H-2, (b) pada orbital H-1, (c) pada orbital L+1, (d) pada orbital HOMO, (e) pada orbital LUMO.

Gambar 4 merupakan spektrum UV-Vis hasil perhitungan dari senyawa dopamin

yang terikat pada TiO_2 cluster, menunjukkan adanya sedikit perbedaan walau tidak signifikan. Pada perhitungan pertama yang menggunakan perangkat lunak Firefly, puncak tertinggi dengan kekuatan osilator 0,650 yang dihasilkan pada energi 6,828 eV,



Gambar 4. Spektrum UV-Vis dopamin yang teradsorpsi pada TiO_2 hasil perhitungan komputasi.

dimana puncak tersebut hanya berbeda sebesar 0,056 eV jika dibandingkan dengan hasil perhitungan zat warnanya. Puncak tersebut dihasilkan oleh kontribusi utama eksitasi elektron dari orbital H-2 \rightarrow L+8 sebanyak 55%, dan eksitasi elektron H \rightarrow L+6 sebanyak 11%. Sementara kontribusi minor dihasilkan oleh eksitasi elektron H-9 \rightarrow LUMO sebanyak 3%, H-5 \rightarrow L+4 sebanyak 3%, H-4 \rightarrow L+3 sebanyak 4%, H-3 \rightarrow L+2 sebanyak 2%, H-3 \rightarrow L+4 sebanyak 2%,

H-2→L+7 sebanyak 3%, H-1→L+8 sebanyak 2%, dan H→L+7 sebanyak 3%. Puncak tertinggi kedua dihasilkan oleh kontribusi utama eksitasi elektron dari orbital H-3→L+2 sebanyak 77%, sementara kontribusi minor dihasilkan oleh eksitasi elektron dari H-8→L+2 sebanyak 2%, H-5→L+4 sebanyak 7%, dan H-2→L+8 sebanyak 4%. Puncak tertinggi ketiga dihasilkan oleh kontribusi utama eksitasi elektron dari orbital H-3→L+4 sebanyak 17%, H-2→L+6 sebanyak 22%, dan H-2→L+7 sebanyak 35%. Selain itu, puncak tertinggi ketiga ini dihasilkan dari kontribusi minor eksitasi elektron H-5→L+2 sebanyak 2%, H-4→L+1 sebanyak 2%, H-2→L+3 sebanyak 2%, H-2→L+8 sebanyak 2%, H-1→L+6 sebanyak 2%, dan H→L+8 sebanyak 7%. Tabel 3 memperlihatkan probabilitas eksitasi elektron secara lengkap dari molekul dopamin yang terikat pada TiO₂ cluster hasil

perhitungan TDDFT perangkat lunak Firefly.

Hasil perhitungan senyawa dopamin yang teradsorpsi pada TiO₂ dengan menggunakan perangkat lunak Gaussian menghasilkan spektrum UV-Vis yang hampir serupa dengan Firefly, dimana hasil perhitungan tersebut sama-sama menghasilkan tiga puncak pada panjang gelombang dengan perbedaan yang tidak signifikan. Puncak tertinggi pertama dengan kekuatan osilator 0,675, dengan energi sebesar 6,833 eV. Puncak ini dihasilkan oleh eksitasi elektron dari H-2→L+8 sebanyak 44%, sementara kontribusi minor dihasilkan oleh eksitasi elektron dari orbital H-11→L sebanyak 3%, H-6→L+3 sebanyak 2%, H-4→L+3 sebanyak 5%, H-2→L+6 sebanyak 2%, H-2→L+7 sebanyak 2%, H-1→L+8 sebanyak 2%, H→L+6 sebanyak 6%, dan H→L+7 sebanyak 2%. Puncak tertinggi kedua memiliki kekuatan osilasi sebesar 0,122, dengan energi sebesar 5,170 eV. Puncak

tertinggi kedua ini dihasilkan oleh eksitasi elektron dari $H-2 \rightarrow L+8$ sebanyak 20%, dan oleh eksitasi elektron dari $H \rightarrow L+6$ sebanyak 72%. Puncak energi ketiga dihasilkan oleh kontribusi utama eksitasi elektron dari orbital $H-3 \rightarrow L+4$ sebanyak 29%, $H-2 \rightarrow L+6$ sebanyak 17%, dan $H-2 \rightarrow L+7$ sebanyak 27%. Sementara itu, kontribusi yang dihasilkan adalah $H-2 \rightarrow L+8$ sebanyak 2%, dan $H \rightarrow L+8$ sebanyak 5%. Tabel 4 memperlihatkan probabilitas eksitasi elektron secara lengkap pada senyawa dopamin yang teradsorpsi pada TiO_2 hasil perhitungan TDDFT menggunakan perangkat lunak Gaussian 03W.

Tabel 3. probabilitas eksitasi elektron senyawa dopamin yang terikat pada TiO_2 hasil perhitungan Firefly (Keterangan : H = HOMO, L = LUMO)

Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Utama
0,650	6,828	$H-2 \rightarrow L+8$ (55%), $H \rightarrow L+6$ (11%)
0,147	6,659	$H-3 \rightarrow L+2$ (77%)
0,139	6,757	$H-3 \rightarrow L+4$ (17%),

0,116	5,153	$H-2 \rightarrow L+6$ (22%), $H-2 \rightarrow L+7$ (35%), $H-2 \rightarrow L+8$ (13%), $H \rightarrow L+6$ (75%)
0,080	4,381	$H-3 \rightarrow L$ (11%), $H-2 \rightarrow L+1$ (16%), $H \rightarrow L+3$ (58%), $H \rightarrow L+4$ (10%)
0,066	6,963	$H-3 \rightarrow L$ (76%)
0,048	4,970	$H-8 \rightarrow L$ (16%), $H-7 \rightarrow L+1$ (39%), $H-1 \rightarrow L+7$ (10%)
0,032	6,250	$H-13 \rightarrow L+1$ (18%), $H-7 \rightarrow L+3$ (17%), $H-5 \rightarrow L+4$ (16%)
0,031	7,140	$H-1 \rightarrow L+8$ (81%)
0,030	6,090	$H-3 \rightarrow L$ (76%)

Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Minor
0,650	6,828	$H-9 \rightarrow L$ (3%), $H-5 \rightarrow L+4$ (3%), $H-4 \rightarrow L+3$ (4%), $H-3 \rightarrow L+2$ (2%), $H-3 \rightarrow L+4$ (2%), $H-2 \rightarrow L+7$ (3%), $H-1 \rightarrow L+8$ (2%), $H \rightarrow L+7$ (3%)
0,147	6,659	$H-8 \rightarrow L+2$ (2%), $H-5 \rightarrow L+4$ (7%), $H-2 \rightarrow L+8$ (4%)
0,139	6,757	$H-5 \rightarrow L+2$ (2%), $H-4 \rightarrow L+1$ (2%), $H-2 \rightarrow L+3$ (2%), $H-2 \rightarrow L+8$ (2%), $H-1 \rightarrow L+6$ (2%), $H \rightarrow L+8$ (7%)
0,116	5,153	$H-2 \rightarrow L+1$ (2%), $H-2 \rightarrow L+3$ (2%), $H-1 \rightarrow L+8$ (2%)
0,080	4,381	$H \rightarrow L+6$ (2%)
0,066	6,963	$H-5 \rightarrow L+2$ (2%), $H-4 \rightarrow L+1$ (2%), $H-2 \rightarrow L+6$ (4%), $H-2 \rightarrow L+8$ (2%), $H-1 \rightarrow L+9$ (7%), $H \rightarrow L+8$ (4%)
0,048	4,970	$H-8 \rightarrow L$ (2%), $H-2 \rightarrow L+1$ (2%), $H-$

0,032	6,250	2→L+3 (2%), H-1→L+3 (3%), H→L+3 (8%) H-11→L (4%), H-11→L+2 (2%), H-10→L (2%), H-4→L+1 (4%), H-2→L+6 (5%), H-2→L+7 (5%), H-2→L+8 (4%)
0,031	7,140	H-12→L+1 (4%), H-11→L+2 (5%), H-7→L+4 (5%), H-6→L+2 (3%), H-6→L+3 (2%), H-4→L+3 (7%), H-3→L+4 (3%), H-7→L+1 (2%), H-2→L+6 (5%), H-2→L+8 (4%), H-1→L+7 (2%)
0,030	6,090	

Gambar 5 memperlihatkan diagram penyebaran elektron pada senyawa dopamin yang terikat pada TiO₂ hasil perhitungan komputasi. Dalam keadaan teradsorpsi pada TiO₂, senyawa zat warna menunjukkan lebih banyak elektron yang terdistribusi pada seluruh sistem zat warna. HOMO dan LUMO yang dihasilkan hampir menyerupai molekul zat warnanya. Namun ada hal lain yang harus diperhatikan, yakni pada eksitasi elektron yang dihasilkan oleh atom Ti. Terutama pada L+2 dan seterusnya dimana pada keadaan

eksitasi ini terdapat orbital *d* yang berasal dari atom Ti. Atom Ti memiliki peran penting pada terbentuknya orbital *d*. Pada sistem zat warna yang memiliki beberapa atom titanium, fungsi gelombang elektronik dapat tersebar ke seluruh sistem zat warna. Pada sistem tersebut, fungsi dari atom titanium adalah untuk menstabilkan sistem zat warna secara keseluruhan. Setelah teradsorpsi pada TiO₂, gabungan senyawa zat warna dan TiO₂ *cluster* memiliki distribusi densitas elektron lebih banyak. Pengurutan distribusi densitas elektron ini dilakukan oleh perangkat lunak perhitungan dengan melihat seberapa dekat tingkatan energi yang ada pada elektron yang menempati orbital dan orbital virtual yang ada.

Diagram energi dari hasil perhitungan TDDFT senyawa dopamin dan dopamin yang terikat pada TiO₂ ditunjukkan dalam gambar 6. Dari gambar tersebut, dapat terlihat perbedaan energi antara HOMO dan

LUMO yang berkurang ketika dopamin mengadsorpsi TiO₂. Hal ini terjadi akibat berkurangnya kestabilan dari HOMO ketika berinteraksi dengan orbital TiO₂. Dari gambar tersebut diketahui letak dari HOMO yang berada pada *band gap* dari TiO₂ cluster sedangkan LUMO berada pada pita konduksi dari TiO₂ cluster. Kedua hal ini merupakan syarat agar senyawa zat warna dapat digunakan dalam sistem DSSC.

Tabel 4. Probabilitas eksitasi elektron senyawa dopamin yang terikat pada TiO₂ hasil perhitungan Gaussian 03W (Keterangan : H = HOMO, L = LUMO)

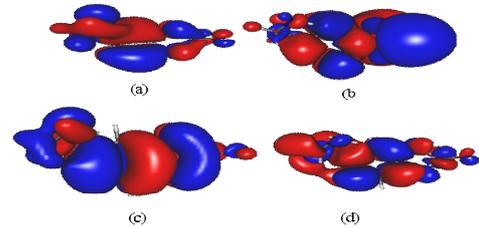
Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Utama
0,675	6,833	H-2→L+8 (44%)
0,122	5,170	H-2→L+8 (20%), H→L+6 (72%)
0,101	8,064	H-3→L+4 (29%), H-2→L+6 (17%), H-2→L+7 (27%)
0,088	4,333	H-3→L (13%), H-2→L+1 (11%), H→L+3 (66%)
0,085	6,940	H-11→L (12%), H-10→L (11%), H-8→L+1 (10%), H-7→L+3 (12%), H-3→L+4 (23%)

0,084	6,623	H-5→L+2 (20%), H-3→L+2 (62%)
0,071	6,966	H-11→L (36%), H-10→L (13%), H-7→L+3 (12%)
0,055	4,937	H-3→L (75%)
0,046	7,103	H-13→L+1 (32%), H-12→L+2 (10%), H-5→L+4 (25%)
0,038	6,618	H-5→L+2 (58%), H-3→L+2 (17%)

Kekuatan osilator	Energi (eV)	Kontribusi Minor
0,675	6,833	H-11→L (3%), H-6→L+3 (2%), H-4→L+3 (5%), H-2→L+6 (2%), H-2→L+7 (2%), H-1→L+8 (2%), H→L+6 (6%), H→L+7 (2%)
0,122	5,170	
0,101	8,064	H-2→L+8 (2%), H→L+8 (5%)
0,088	4,333	
0,085	6,940	H-14→L (3%), H-2→L+6 (3%), H-2→L+8 (4%), H→L+8 (2%)
0,084	6,623	H-5→L+4 (7%)
0,071	6,966	H-14→L (5%), H-8→L+1 (3%), H-3→L+4 (9%), H-2→L+6 (2%)
0,055	4,937	H-2→L+3 (2%), H→L+3 (7%)
0,046	7,103	H-7→L+3 (3%), H-6→L+3 (7%), H-4→L+3 (9%)
0,038	6,618	H-10→L (2%), H-9→L (3%), H-9→L+2 (2%), H-3→L+4 (3%), H-2→L+7 (3%)

Dalam studi komputasi ini, dihasilkan perbedaan pita energi yang dapat dilihat pada tabel dibawah ini. Perbedaan pita energi yang dihasilkan, merupakan hasil perhitungan komputasi yang dilakukan dengan menggunakan metode perhitungan TDDFT. Perbedaan pita energi yang dihasilkan merupakan selisih antara energi LUMO dengan energi HOMO dengan nilai yang bervariasi pada masing-masing perhitungannya. Nilai perbedaan pita energi yang semakin kecil, mengindikasikan bahwa semakin mudah suatu elektron berpindah dari tingkatan energi yang rendah, ke tingkatan energi yang lebih tinggi. Perpindahan elektron ini dapat terjadi dengan adanya pengaruh suhu dan penyinaran sinar matahari, dengan intensitas penyinaran yang sesuai dengan nilai *band gap*. Oleh karena itu, daya serap terhadap cahaya matahari dari suatu zat warna akan sangat ditentukan oleh besar kecilnya

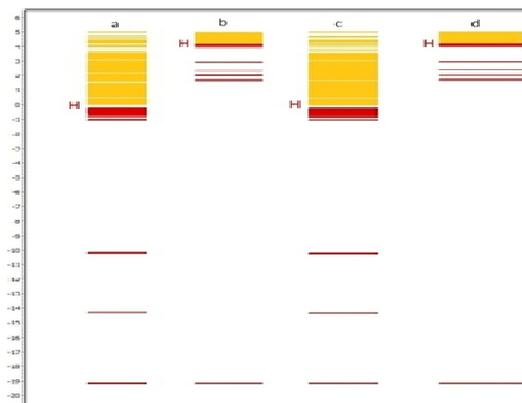
perbedaan pita energi yang dimiliki oleh suatu zat warna.



Gambar 5. Diagram penyebaran elektron hasil perhitungan komputasi senyawa dopamin yang terikat pada TiO_2 , (a) pada orbital H-2, (b) pada orbital L+8, (c) pada orbital HOMO, dan (d) pada orbital L+6.

Nilai band gap senyawa zat warna organik yang terabsorpsi TiO_2 memiliki nilai yang lebih kecil dibandingkan dengan senyawa zat warnanya, hal ini dikarenakan memiliki penyebaran HOMO/LUMO yang lebih luas dapat dilihat dari diagram penyebaran HOMO/LUMO pada penjelasan sebelumnya. Selain itu, TiO_2 yang memiliki peranan penting dalam zat warna yang sesuai dengan fungsinya, yaitu untuk menstabilkan sistem zat

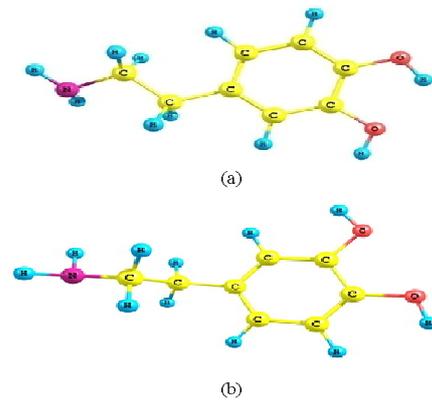
warna secara keseluruhan, dan sebagai fotokatalis. Dengan demikian, senyawa zat warna organik yang terikat TiO_2 memiliki potensi baik untuk digunakan dalam sistem DSSC.



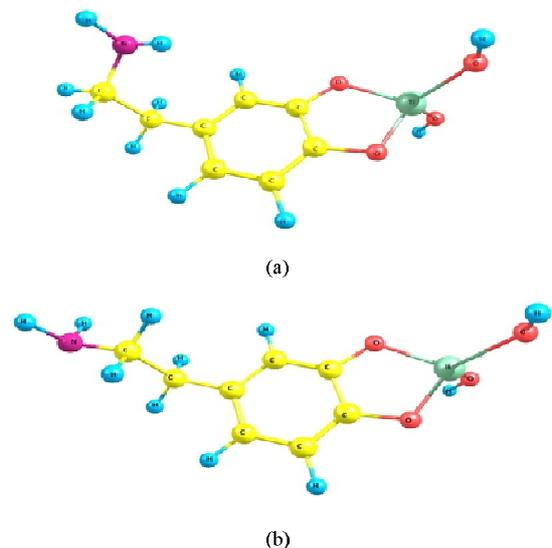
Gambar 6. Diagram Energi HOMO/LUMO, (a) hasil perhitungan komputasi dari senyawa dopamin dengan perangkat lunak Firefly, (b) hasil perhitungan komputasi dopamin yang terikat pada TiO_2 dengan perangkat lunak Firefly, (c) hasil perhitungan komputasi senyawa dopamin dengan perangkat lunak Gaussian, dan (d) hasil perhitungan komputasi senyawa dopamin yang terikat pada TiO_2 dengan perangkat lunak Gaussian.

Tabel 5. perbandingan nilai celah energi HOMO/LUMO dari senyawa dopamin hasil studi komputasi

Zat warna	Band Gap (eV)	
	Firefly	Gaussian
Dopamin	0,209	0,208
Dopamin- Ti(OH)_2	0,124	0,124



Gambar 7. (a) hasil optimasi geometri senyawa dopamin menggunakan Firefly, (b) hasil optimasi geometri senyawa dopamin menggunakan Gaussian.



Gambar 8. (a) hasil optimasi geometri senyawa dopamin - Ti(OH)_2 menggunakan Firefly; (b) hasil optimasi geometri senyawa dopamin - Ti(OH)_2 menggunakan Gaussian.

Kesimpulan

Senyawa zat warna yang terabsorpsi TiO_2 memiliki spektrum UV-Vis yang sedikit lebih lebar dibandingkan dengan senyawa zat warnanya. Spektrum UV-Vis senyawa dopamin hasil perhitungan komputasi memberikan serapan cahaya pada panjang gelombang 180,36 nm (firefly) dan 183,02 nm (Gaussian 03W) dengan kekuatan osilator 0,642 (firefly) dan 0,627 (Gaussian 03W). Sedangkan interaksi dopamin- $\text{Ti}(\text{OH})_2$ memberikan serapan cahaya pada panjang gelombang yang sedikit lebih besar hingga 181,84 nm dengan kekuatan osilator hampir tetap yaitu 0,650 (firefly), dan bergeser lebih kecil menjadi 181,71 nm dengan kekuatan osilator hampir tetap yaitu 0,675 (gaussian 03W). Diagram energi HOMO/LUMO untuk dopamin dan dopamin- $\text{Ti}(\text{OH})_2$ memberikan *band gap* masing-masing sebesar 0,209 eV dan 0,124 eV. Transisi elektronik elektron dari senyawa dopamin terjadi

dari H-1 ke L+1, H-2 ke L+1, dan H ke L dengan kekuatan osilator yang kecil. Transisi elektronik dari senyawa dopamin yang terikat TiO_2 cluster berasal dari H-2 ke L+8, H ke L+6, dan H-3 ke L+2. Keadaan eksitasi elektron yang dihasilkan oleh Ti utamanya berada pada L+2 menjelaskan orbital *d* yang ada di Ti. Akan tetapi sumbangan transisi elektronik ke keadaan L+2 memiliki distribusi yang sedikit, dengan kekuatan osilator yang kecil. Distribusi penyebaran elektron dengan kekuatan osilator yang tertinggi berasal dari keadaan H-2, H, L+1, dan L+6, menjelaskan kerapatan elektron cenderung tinggi pada zat warna dibandingkan kerapatan elektron di Ti, dan keadaan tersebut merupakan perubahan paritas dari orbital simetri (*gerade*) menjadi orbital antisimetri (*ungerade*).

Referensi

- [1] Manzhos. S., Segawa. H., Yamashita. K. ((2011): *A model for*

- recombination in Type II dye-sensitized solar cells: Catechol-thiophene dyes.*, Chemical Physics Letters, 504, 230–235.
- [2] Shah, A., Torres, P., Tschärner, R., Wyrsh, N., and Keppner, H. (1999): *Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells.*, Science, 285, pp. 692–698.
- [3] Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., and Hummelen, J.C. (2001): *Plastic Solar Cells.*, Advanced Functional Materials, 11, pp. 16–26.
- [4] O'Regan, B., and Grätzel, M. (1991): *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature, 353, pp. 737–740.
- [5] Burgelman, M., Nollet, P., and Degraeve, S. (2000): *Modelling polycrystalline semiconductor solar cells.*, Thin Solid Films, pp. 527–532.
- [6] Creutz, C., and Chou, M.H. (2008): *Binding of Catechols to Mononuclear Titanium(IV) and to 1- and 5-nm TiO₂ Nanoparticles.*, Inorganic Chemistry Article, 47, pp. 3509–3514.
- [7] Sánchez-de-Armas, R., Oviedo López, J., A. San-Miguel, M., Sanz, J.F., Ordejón, P., and Pruneda, M. (2010): *Real-Time TD-DFT Simulations in Dye Sensitized Solar Cells: The Electronic Absorption Spectrum of Alizarin Supported on TiO₂ Nanoclusters.*, Journal of Chemical Theory and Computation, 6, pp. 2856–2865.
- [8] Daryanto. (2012). Energi Masalah dan Pemanfaatan Bagi Kehidupan Manusia. Yogyakarta : Pustaka Widyatama.
- [9] Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 4, 145–153.

Soni Setiadji*

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi

UIN Sunan Gunung Djati Bandung
s.setiadji@gmail.com

Atthar Luqman Ivansyah

Jurusan Kimia, FMIPA
Institut Teknologi Bandung
attharquantum@gmail.com

Bio Insan Akbar

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Sunan Gunung Djati Bandung
mail.bioinsanakbar@gmail.com

*Corresponding author